1783

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1885.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,
BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

RESEARCH DEPARTMENT
LIBRARY
No.
WOOLWICH, S.E. 18

SIXIÈME SÉRIE. — TOME IV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1885

WELLCOME INSTITUTE
LIBRARY

Coll.	WelMOmec
Coll. No.	

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

LETTRES D'AMPÈRE A DAVY SUR LE FLUOR.

On a retrouvé dans les papiers d'Ampère, déposés à l'Académie des Sciences, sa correspondance avec Davy relativement à la théorie du fluor, envisagé comme corps simple indécomposable, analogue au chlore. Ces papiers nous ayant été communiqués par M. Joubert, il nous a paru intéressant de publier les lettres d'Ampère. Les réponses de Davy ont été imprimées autrefois dans ces *Annales*, 2e série, t. II, p. 21 (1816).

Paris, 1er novembre 1810.

Monsieur,

M. Underwood, que j'ai eu l'honneur de voir ce matin, m'ayant autorisé à être auprès de vous l'interprète de la reconnaissance que vous doivent tous ceux qui s'intéressent aux progrès de la Science, qui vous en doit de si nombreux et de si importants, j'ose sous ses auspices vous prier de me pardonner l'espèce d'indiscrétion qu'il peut y avoir à vous adresser cette lettre sans être connu de vous, et ne pouvant, Monsieur, vous offrir pour tout titre à un peu de bienveillance de votre part que mon admiration pour les brillantes découvertes par lesquelles vous avez donné une si heureuse extension aux connaissances qu'on avait avant vous en Chimie, et au système général de cette Science dont vous avez étendu et généralisé les lois en

faisant rentrer les terres et les alcalis dans la classe des autres oxydes.

A cette découverte capitale, vous venez d'en joindre une nouvelle annoncée dans votre lettre à mon respectable ami M. Pictet, qu'il a publiée dans le dernier numéro de la *Bibliothèque britannique*. Vous aviez augmenté le nombre des corps combustibles, vous venez de joindre à l'oxygène un second corps comburant, le gaz oxy-muriatique, qui formera désormais avec lui une classe de corps simples distingués de tous les autres corps simples que nous nommons combustibles, par la tendance électrique opposée. Il m'a semblé évident que, pour refuser au gaz oxy-muriatique le nom de corps simple, il faudrait renoncer à cet axiome de la Chimie moderne qu'on doit donner ce nom à tous les corps qu'on n'a point encore décomposés. J'ai été également frappé de l'analogie des gaz oxygène et oxy-muriatique, celui-ci formant avec plusieurs corps combustibles, comme l'hydrogène, le soufre, le phosphore, l'étain, etc., des acides qu'on pourrait nommer acide hydro-muriatique (acide muriatique ordinaire), acide sulfuro-muriatique (liqueur rouge de M. Thomson), acide phosphoro-muriatique (liqueur dont vous avez fait connaître la combinaison ammoniacale), acide stanno-muriatique (beurre d'étain), etc.

Il suivrait de là que la combinaison d'apparence terreuse formée d'acide phosphoro-muriatique et d'ammoniaque serait une sorte de sel insoluble qu'on pourrait nommer phosphoro-muriate d'ammoniaque, que le sel ammoniac ordinaire serait un hydro-muriate, ainsi que tous les sels où l'acide hydro-muriatique serait combiné avec un oxyde métallique, tandis que ceux où l'hydrogène de l'acide s'en va, sous forme d'eau, avec l'oxygène de l'oxyde et où il ne reste que le métal combiné avec le gaz oxy-muriatique, seraient à l'égard de ce gaz ce que les oxydes ordinaires sont à l'oxygène.

Tout cela suppose que l'oxygène qu'on obtient en exposant l'acide oxy-muriatique liquide à la lumière vient de l'eau décomposée, et que l'oxyde noir de manganèse donne naissance au gaz oxy-muriatique, parce que son oxygène enlève pour former de l'eau l'hydrogène uni à ce gaz dans l'acide hydro-muriatique.

Pardon, Monsieur, si je prends la liberté de déduire aussi longuement de votre lettre à M. Pictet des conséquences qui me paraissent en découler aussi immédiatement. Sans ces réflexions préliminaires, il m'eût été difficile d'expliquer l'opinion sur laquelle je désire vous consulter. L'acide fluorique, tel qu'on le conçoit communément, ne peut s'obtenir pur : c'est un de ces êtres de raison dont vous avez fait justice quand on a voulu imaginer des alcalis secs qu'on ne pouvait ni voir ni obtenir; un acide muriatique sec non moins chimérique, etc. La supposition que l'acide boracique et l'oxyde de silicium (silice) sont dissous à l'état de gaz dans cet acide problématique n'est-elle pas contraire à toutes les analogies, et ne serait-il pas probable que ces phénomènes sont dus à un troisième corps comburant ? Permettez-moi de donner provisoirement à ce troisième corps comburant le nom *d'oxy-fluorique;* il se trouverait combiné avec le calcium dans ce qu'on appelle fluate de chaux. Quand cette dernière substance est chauffée dans un tube de plomb avec de l'acide sulfurique concentré où il y a toujours de l'eau, l'oxygène de cette eau convertirait le calcium en chaux pour donner naissance au sulfate de chaux qui se forme, et son hydrogène se combinerait avec l'oxy-fluorique pour former cet acide hydro-fluorique, sous forme liquide, qui produit de si terribles effets sur les corps vivants. Celui-ci mis en contact avec l'oxyde de silicium, il y aurait formation d'eau, et le silicium uni à l'oxy-fluorique donnerait ce gaz qu'on nomme acide fluorique silicé, que dans cette hypothèse on devrait appeler acide silicio-

fluorique, et serait analogue aux autres acides gazeux.

De même, lorsqu'on chauffe le fluate de chaux avec l'acide boracique, une partie de cet acide serait décomposée pour changer le calcium en chaux, et le bore désoxydé se combinant avec l'oxy-fluorique, il en résulterait encore un acide gazeux, celui qu'on obtient, en effet, dans cette circonstance, et qui devrait, dans cette hypothèse, être appelé acide boro-fluorique. On découvrirait sans doute bientôt les acides sulfuro-fluorique, phosphoro-fluorique, si l'on pouvait obtenir l'oxy-fluorique. Ce dernier peut être bien difficile à obtenir, surtout s'il a plus d'affinité pour l'hydrogène que n'en ont les gaz oxygène et oxy-muriatique. Reste à savoir si l'électricité ne décomposerait pas l'acide hydro-fluorique sous sa forme liquide, lors qu'on en aurait écarté l'eau le plus possible, en portant l'hydrogène d'un côté et l'oxy-fluorique de l'autre, ainsi qu'il arrive aux deux autres corps comburants, lorsque le même agent décompose l'eau et l'acide hydro-muriatique. Le seul inconvénient à redouter dans cette expérience est la combinaison de l'oxy-fluorique avec le conducteur avec lequel il se trouverait en contact à l'état naissant. Peut-être aucun métal ne pourrait se refuser à cette combinaison. Mais, en supposant que l'oxy-fluorique fût, comme l'oxy-muriatique, incapable de se combiner avec le charbon, ce dernier corps serait peut-être assez bon conducteur pour être employé avec succès comme tel dans cette expérience. Vous trouverez sans doute, Monsieur, ces dernières idées bien hasardées, peut-être même absolument dénuées de fondement. Je n'ose vous les présenter qu'en tremblant, et d'après un assez grand nombre d'analogies que je ne pourrais vous exposer sans entrer dans des détails encore plus fastidieux que les précédents. Je n'ai déjà que trop abusé d'un temps dont les sciences réclament tous les moments. Pardonnez-moi une trop longue lettre, et permettez que je m'applaudisse d'avoir trouvé cette heureuse

occasion de vous offrir l'hommage de mon profond respect et de l'admiration, aussi vive que sincère, que m'ont inspirées vos immortelles découvertes.

Paris, 25 août 1812.

MONSIEUR,

La lettre que vous m'avez fait l'honneur de m'écrire m'a fait éprouver un des plus vifs plaisirs que j'aie ressentis de ma vie. Rien ne pouvait être plus flatteur pour moi que la permission que vous voulez bien me donner, et dont je me hâte de profiter, de vous consulter quelquefois sur les points encore contestés d'une Science qui vous doit des progrès aussi importants qu'inattendus. Votre lettre ne m'a été remise que le 14 du courant, à plus de dix-huit mois de date; plusieurs circonstances particulières ont causé ce retard. Je vous prie d'agréer tous mes remerciements et de cette lettre et de l'Ouvrage qui l'accompagnait. J'ai remis aux personnes à qui ils étaient adressés les deux autres exemplaires de votre Mémoire et à M. Underwood la lettre que renfermait la mienne.

J'ai réfléchi ensuite sur ce que vous me dites sur la nature de l'acide fluorique. Il est évident que dans l'hypothèse où il serait formé, comme l'acide muriatique, d'*hydrogène* et d'un corps analogue aux gaz, *oxygène* et *chlorine,* corps que je nommerai ici par analogie *fluorine,* pour pouvoir exposer ma pensée sans périphrase, les gaz qu'on nomme en France *fluo-borique* et *fluorique silicé,* étant formés uniquement le premier de bore et de *fluorine,* le second de silicium et de *fluorine,* il ne pourrait jamais se former d'oxyde de *potassium* par la combustion de ce métal dans l'un ou l'autre de ces deux gaz, mais seulement une combinaison de *potassium* et de *fluorine* avec du *bore* dans le premier cas, et du silicium dans le second, tant qu'on n'y joindrait pas d'eau, ou tant que l'eau unie au

mélange ne serait pas décomposée. Or dans l'une et l'autre combustion on obtient un produit brun noirâtre. Ce produit, lors de la combustion dans le gaz fluoborique, est formé, d'après les expériences de MM. Thenard et Gay-Lussac, et conformément à mon hypothèse, de bore et d'une substance qui se dissout dans l'eau et l'acide muriatique, soit immédiatement, soit parce que l'*hydrogène* de l'eau ou de l'acide muriatique forme de nouveau avec le *fluorine* de l'acide fluorique, tandis qu'il se produit en même temps de l'oxyde de *potassium* si c'est de l'eau, et du muriate de potasse si c'est de l'acide muriatique. Pour que mon hypothèse pût subsister, il faudrait que, lors de la combustion dans le gaz fluorique silicé, il n'y eût de même dans le produit brun noirâtre que du *silicium* et la même substance soluble dans l'eau et l'acide muriatique, en sorte que, par des lavages successifs dans un des deux derniers liquides, il ne restât que du *silicium* d'autant plus pur qu'on l'aurait lavé avec plus de soin. Or, j'ai relu toutes les expériences faites par MM. Thenard et Gay-Lussac sur la combustion du potassium dans le gaz fluorique silicé, et je n'ai rien trouvé qui contredît cette hypothèse, ni qui indiquât qu'il y a de l'oxyde de *potassium* dans le produit brun noirâtre avant qu'on y ait mis de l'eau. Comme on n'a point en France vos expériences sur ce même produit, je ne sais point si vous en avez fait qui prouvent que l'oxyde de potassium y est tout formé. Jusque-là, il me semble que mon hypothèse peut être admise et qu'elle rend raison mieux que toute autre des propriétés du gaz fluoborique et du gaz fluorique silicé, en les assimilant aux autres gaz formés de corps combustibles et d'oxygène, comme sont les gaz acides carbonique et sulfurique, au lieu qu'on ne voit point dans l'ancienne hypothèse comment l'acide fluorique pourrait former des gaz avec des bases aussi fixes que le sont la silice et l'acide borique. Il faut seulement admettre :

1° Que le *silicium* se présente après la décomposition de son oxyde, sous la forme d'une poudre noirâtre, comme le molybdène, ce qui vient à l'appui d'une idée qui me semble assez vraisemblable, savoir que le silicium fait une sorte de nuance entre les métaux et les autres corps combustibles, tels que le *bore,* le *phosphore,* le *carbone*, etc., de même que son oxyde, la silice, est un corps en quelque sorte intermédiaire entre les oxydes métalliques aux alcalins et les acides ;

2° Que la substance blanche obtenue par les chimistes que je viens de citer, en brûlant dans le gaz oxygène le produit brun noirâtre obtenu du gaz *fluorique silicé* par le moyen du *potassium,* et lavé dans l'eau ou l'acide muriatique, était seulement de la silice et que le gaz *fluorique silicé* qui s'est reproduit en petite quantité dans cette dernière combustion venait ou de ce que le *potassium* ne sépare pas complètement le *silicium* du *fluorine* avec lequel il est combiné dans le *gaz fluorique silicé,* ou de ce que, l'eau des lavages ayant fourni de l'oxygène au *potassium,* le *fluorine* avait en partie quitté ce dernier métal pour s'unir de nouveau avec le *silicium,* mais en bien moindre quantité que dans le gaz *fluorique silicé ;* ce qui n'aurait pas lieu dans le cas où le *bore* remplacerait le *silicium,* parce qu'il a moins d'affinité que lui pour le fluorine, l'acide borique ne décomposant pas l'acide fluorique comme le fait la silice.

Il suivrait de cette manière de concevoir les phénomènes que la combustion du *potassium* dans le gaz *fluorique silicé* conduirait probablement à obtenir pur le silicium, qu'on paraît n'avoir obtenu jusqu'à présent qu'en combinaison avec le fer.

Quoi qu'il en soit de ces idées, que je ne vous présente que comme des conjectures dont vous êtes, Monsieur, le juge naturel, je crois qu'un des meilleurs moyens de connaître la nature de l'acide fluorique serait de le soumettre,

à l'état liquide, à la pile de Volta, cet instrument qui est devenu dans vos mains la source des découvertes les plus remarquables de toute la Chimie moderne. On pourrait aussi tenter d'obtenir la combinaison sèche et volatile du mercure et du *fluorine,* en calcinant du phosphate acide de mercure avec le spath fluor le plus pur, qui, dans l'hypothèse dont nous parlons, ne contiendrait que du *fluorine* et du *calcium*, ce dernier métal se combinant dans cette opération avec l'oxygène et l'acide phosphorique qui sont joints au mercure dans ce phosphate acide. En calcinant cette combinaison de mercure et de fluorine, qu'il faut bien distinguer du fluate de mercure fait par la voie humide, avec du phosphore, on pourrait obtenir une combinaison de phosphore et de *fluorine,* d'où l'on retirerait peut-être le fluorine pur en brûlant le phosphore; comme on retire aisément le chlorine de sa combinaison avec le mercure en suivant le même procédé.

J'ai su qu'on a répété en France les expériences que M. Murray avait proposées contre votre opinion relativement au chlorine, mais que les résultats avaient été absolument contraires à ceux que ce chimiste avait annoncés, puisqu'on n'a jamais pu trouver de l'eau dans le sel ammoniac préparé avec des gaz bien desséchés, soit qu'on se servît des gaz ammoniac et acide muriatique, soit qu'on employât le premier de ces deux gaz et le *chlorine.*

Vous avez sans doute appris, Monsieur, la découverte qu'on a faite à Paris, il y a près d'un an, d'une combinaison de gaz azote et de chlorine qui a l'apparence d'une huile plus pesante que l'eau, et qui détone avec toute la violence des métaux fulminants à la simple chaleur de la main, ce qui a privé d'un œil et d'un doigt l'auteur de cette découverte. Cette détonation a lieu par la simple séparation des deux gaz, comme celle de la combinaison d'oxygène et de chlorine qu'a fait connaître monsieur votre frère : il y a également beaucoup de lumière et de chaleur

produites dans cette détonation, où un liquide se décompose en deux gaz.

J'ai l'honneur d'être, avec le respect que votre nom inspire à tous ceux qui aiment ou cultivent les Sciences,

Monsieur,

Votre très humble et très obéissant serviteur

A. Ampère.

RECHERCHES SUR LES MÉLANGES GAZEUX DÉTONANTS;

Par MM. BERTHELOT et VIEILLE.

INTRODUCTION.

En poursuivant mes expériences sur les matières explosives, j'ai été conduit à étudier spécialement les gaz, corps dont les propriétés, plus simples et mieux définies que celles des solides et des liquides, se prêtent davantage à l'établissement des théories.

La force des systèmes gazeux explosifs dépend de trois données fondamentales : la chaleur de combustion, la pression développée, et la vitesse de propagation de la réaction; dès lors j'ai dû exécuter un grand nombre d'expériences pour connaître ces trois ordres de données. Les résultats généraux de ces expériences forment la base de mon Traité *Sur la force des matières explosives* (1) : j'y ai exposé surtout les déterminations que j'ai faites sur la chaleur de formation et de combinaison des gaz simples et composés, tant comburants que combustibles, et les recherches exécutées en commun avec M. Vieille sur

(1) Deux volumes in-8°, chez Gauthier-Villars, 1883.

l'onde explosive, et sur les deux régimes de combustion, régime ordinaire et régime de détonation, lesquels sont l'expression finale de la propagation des réactions chimiques dans un système explosif. Mais la question des pressions a été traitée d'une façon moins complète dans mon Ouvrage.

En effet, les calculs des pressions théoriques des gaz peuvent être établis d'après les hypothèses reçues sur les lois de ces corps; mais ces calculs, mis en regard des pressions effectives, mesurées dans certaines conditions définies ([1]), montrent qu'entre les unes et les autres il existe, pour les mélanges gazeux du moins, un écart considérable. Cet écart est attribuable à trois causes principales, savoir :

L'incertitude qui règne sur les températures de combustion effectives ;

Les doutes relatifs à la valeur réelle des chaleurs spécifiques des gaz simples et composés, à ces mêmes températures;

Enfin la dissociation et le peu de connaissance que nous possédons jusqu'à présent relativement à la grandeur véritable de ce phénomène, aux diverses températures et pressions développées par les mélanges tonnants.

C'est pour éclaircir ces diverses questions, dont l'importance n'est pas moindre pour les théories fondamentales de la Physique et de la Thermodynamique que pour celles des matières explosives en particulier, c'est, dis-je, pour les éclaircir que j'ai entrepris d'approfondir l'étude des pressions développées par les mélanges gazeux détonants : j'ai cherché à en déduire les valeurs approchées des températures de combustion, des chaleurs spécifiques et de la dissociation. J'avais déjà abordé cette théorie, *a priori,* il y a une dizaine d'années : j'y suis revenu cette fois, avec l'appui d'une multitude de déterminations ex-

---

([1]) Ouvrage cité, t. II, p. 157 et 166.

périmentales. Ajoutons que j'ai exécuté cette étude avec le concours dévoué de M. Vieille, qui a bien voulu me prêter l'aide de son habileté consommée d'expérimentateur.

C'est un devoir pour moi de dire que le même sujet avait déjà été abordé en 1867 par M. Bunsen, quoique dans des limites plus restreintes, tant comme théorie que comme expérience.

MM. Mallard et Le Châtelier s'en sont aussi beaucoup occupé dans ces derniers temps; leurs expériences sont, les unes antérieures, les autres simultanées aux nôtres : ils en ont consigné les résultats définitifs dans les *Annales des Mines,* à la fin de l'année 1883.

Les valeurs expérimentales obtenues par ces différents observateurs et par nous-mêmes l'ont été par des méthodes très différentes. Cependant, en général, elles diffèrent fort peu, malgré la grande difficulté d'obtenir des mesures exactes : concordance qui donne un support plus assuré aux déductions théoriques.

Les Mémoires suivants renferment l'ensemble de mes recherches.

Premier Mémoire : *Sur le calcul des températures de combustion, des chaleurs spécifiques et de la dissociation des mélanges tonnants.* Ce Mémoire, d'ordre théorique, fait suite à celui que j'ai publié dans le présent Recueil en 1877 (5e série, t. XII, p. 302).

La théorie des calculs étant établie, venons aux expériences : elles sont exposées dans trois Mémoires, exécutés en commun avec M. Vieille.

Deuxième Mémoire : *Recherches sur les mélanges gazeux détonants; Déterminations expérimentales des pressions.*

Les mesures de pression n'acquièrent toute leur certitude, surtout au point de vue des déductions ultérieures relatives aux gaz combustibles composés et aux mélanges

de gaz combustibles, que si l'on peut comparer la *vitesse relative de combustion des divers mélanges gazeux*, dans les conditions des expériences. C'est l'objet du troisième Mémoire.

Nous avons pensé encore qu'il convenait, pour mieux établir la théorie générale, d'exécuter un certain nombre d'expériences, dans des conditions telles que les conclusions théoriques fussent indépendantes de toute loi spéciale et controversable, relative aux propriétés des gaz à de hautes températures et pressions, telles que sont les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Dans cette recherche, nous nous sommes surtout attachés à étudier l'influence de la densité des mélanges gazeux sur la pression développée : soit en comprimant à l'avance ces mélanges; soit en opérant sur des mélanges isomères, constitués à l'origine par les mêmes éléments diversement combinés, de façon à faire varier à volonté, tantôt la condensation initiale des éléments, tantôt la chaleur dégagée pendant le changement d'état de combinaison des corps mis en expérience, tantôt enfin ces deux données simultanément. Ce groupe d'expériences, fort intéressant pour la théorie, est exposé dans notre quatrième Mémoire, intitulé : *Influence de la densité des mélanges gazeux sur la pression : mélanges isomères*.

Cet ensemble de données expérimentales étant acquis, nous avons abordé la série des déductions. Elles comprennent d'abord le *Calcul des températures et des chaleurs spécifiques des mélanges gazeux* (cinquième Mémoire). Le calcul des chaleurs spécifiques en particulier est présenté pour le système total, c'est-à-dire comme valeur moyenne et apparente, comprenant à la fois les chaleurs spécifiques réelles et les dissociations; les résultats évalués ainsi sont indépendants de toute hypothèse particulière sur le dernier point. Ils fournissent dès lors une base plus solide à la discussion. Dans les Mémoires suivants,

nous avons tâché d'établir celle-ci de façon à obtenir séparément et en valeurs approchées:

Les chaleurs spécifiques des éléments gazeux à de très hautes températures (sixième Mémoire);

Et les *Chaleurs spécifiques de l'eau et de l'acide carbonique à de très hautes températures* (septième Mémoire).

Enfin, dans un huitième et dernier Mémoire, j'examine quelles conséquences résultent de nos expériences sur deux questions fondamentales, celle de l'*Échelle des températures* et celle des *poids moléculaires*.

SUR LE CALCUL DES TEMPÉRATURES DE COMBUSTION, DES CHALEURS SPÉCIFIQUES ET DE LA DISSOCIATION DES MÉLANGES TONNANTS;

PAR M. BERTHELOT.

Autrefois on calculait la température de combustion d'un mélange gazeux, d'après la chaleur développée, en supposant la combinaison totale et les chaleurs spécifiques des gaz composés, tels que l'acide carbonique et la vapeur d'eau, constantes et égales à la valeur qu'elles possèdent à la température ordinaire. Mais, depuis la découverte de la dissociation, on a reconnu que les températures ainsi calculées devaient être beaucoup trop élevées.

M. Bunsen, en 1867, eut l'idée de les mesurer, ainsi que la dissociation elle-même, en déterminant la pression développée pendant l'explosion des mélanges gazeux, opérée en vases clos. Mais ses conclusions reposaient sur l'hypothèse de l'invariabilité des chaleurs spécifiques, à l'aide desquelles il calculait les températures et la dissociation.

J'ai montré, en 1877 ([1]), que cette hypothèse n'est pas admissible, et j'ai établi en même temps (circonstance inaperçue jusque-là) qu'on peut l'éliminer du problème des températures, à l'aide de formules faciles à établir d'ailleurs : car elles dérivent de celles qui caractérisent en Physique le thermomètre à air. Mais il importe d'observer qu'on les applique ici à la discussion d'un phénomène chimique, ce qui n'avait été fait auparavant par personne et ce qui est loin d'être une simple application numérique : en effet, les résultats obtenus par cette voie ont changé les idées reçues sur l'ordre de grandeur des chaleurs spécifiques à de très hautes températures. Ils ont établi la vraie marche, jusque-là méconnue, qu'il convient de suivre pour les évaluer.

On peut, en effet, soit calculer la température de combustion et la dissociation, dans le cas où les gaz se combinent sans changement de volume ([2]), en connaissant seulement la chaleur totale de combinaison et la pression développée;

Soit calculer deux limites entre lesquelles la température de combustion est nécessairement comprise ([3]), sans connaître d'autre donnée que la pression développée.

Rappelons ces formules.

En général, soit donné un système réversible, c'est-à-dire tel que la dissociation tende à en reproduire les composants initials;

Soient encore

t la température de combustion;
P la pression développée;

([1]) *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. VI, p. 94. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 302.

([2]) *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. VI, p. 67 et 94.

([3]) *Ibid.*, p. 97.

H la pression initiale;

g le rapport entre le volume des produits complètement combinés et celui des mêmes corps entièrement dissociés;

k la fraction réellement combinée.

Observons ici que si la température initiale est supérieure à 0°, égale à τ par exemple, il convient de remplacer P par $P\left(1+\frac{\tau}{273}\right)$ dans les formules.

Supposons, par exemple, l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, brûlé par l'oxygène pur, ou mêlé d'azote.

D'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et en partant de 0°, on a

$$(1) \qquad t = 273\left(\frac{P}{H_0}\,\frac{1}{1-k+kg} - 1\right);$$

t est ici défini par le thermomètre à air, à volume constant.

S'il n'y a pas dissociation, cette formule se réduit à

$$(2) \qquad t_1 = 273\left(\frac{P}{H_0}\,\frac{1}{g} - 1\right);$$

c'est l'une des deux limites cherchées, laquelle donne une température égale ou supérieure à la vraie température de combustion.

L'autre limite s'obtient en posant $k = 0$, soit

$$(3) \qquad t_2 = 273\left(\frac{P}{H_0} - 1\right).$$

On a ainsi une température nécessairement inférieure à la température réelle de combustion, et celle-ci se trouve dès lors comprise entre deux limites.

Ces deux limites se rapprochent beaucoup pour les mélanges renfermant des gaz inertes, tel que l'azote : ce qui comprend le cas de la combustion opérée au moyen de l'air.

J'ai établi ainsi l'existence réelle de températures voisines de 3000°, dans la combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone; températures élevées dont la production dans les phénomènes chimiques était alors regardée comme douteuse.

Dans les cas où la combinaison ne change pas le volume, les deux limites se confondent et la température de combustion est déterminée.

On doit distinguer ici deux genres de systèmes : les systèmes réversibles et les systèmes non réversibles.

Les *systèmes réversibles* sont tels que les composés formés soient susceptibles de régénérer par dissociation les composants originels : tels sont l'acide carbonique, en tant que formé d'oxyde de carbone et d'oxygène, et la vapeur d'eau, en tant que formée d'hydrogène et d'oxygène.

Le système initial peut contenir soit un seul gaz combustible, soit les deux, et ils peuvent être associés avec des gaz inertes, c'est-à-dire ne participant pas à la combustion, tels que l'azote; ou bien encore avec un excès de l'un des composants, oxygène ou hydrogène : ce qui abaisse de plus en plus la température de combustion.

Supposons maintenant un *système non réversible*, c'est-à-dire tel que la dissociation n'en reproduise pas les composants. Tel est le mélange de cyanogène et d'oxygène, mélange dont la combustion totale produit de l'acide carbonique et de l'azote. La dissociation tend ici à reproduire de l'oxyde, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, ou même du carbone libre. Tel est encore le mélange de l'oxygène avec un carbure d'hydrogène : les produits étant de l'eau et de l'acide carbonique. Tel aussi le mélange de l'hydrogène avec le protoxyde d'azote; ou bien enfin le cyanogène mêlé de bioxyde d'azote, etc.

Ce cas se ramène au précédent en remplaçant dans les formules la pression H_0 par la pression H'_0 que développerait, à volume constant et après refroidissement à 0°, le

système obtenu après combustion totale, s'il était entièrement dissocié : par exemple, s'il était changé en hydrogène, en oxygène et azote, s'il s'agit de l'hydrogène mêlé de protoxyde d'azote ; en oxyde de carbone, oxygène et azote, s'il s'agit de cyanogène mêlé d'oxygène, ou de bioxyde d'azote, etc. Il n'y a là aucune difficulté.

On peut aller plus loin et remplacer la limite inférieure des températures t_2 par une autre limite, intermédiaire entre les précédentes, pour les systèmes réversibles et pour un certain nombre de systèmes non réversibles. Il suffit pour cela de connaître une donnée nouvelle, la chaleur, Q, dégagée par une combustion totale à volume constant.

En effet, la quantité combinée réellement, au moment de l'explosion, doit être telle que la chaleur dégagée par la combinaison amène le système au moins à la température t_2. Si la chaleur spécifique moyenne du système entre o et t_2 était connue, on tirerait de là une limite pour la quantité en question ; car il suffirait de multiplier cette chaleur spécifique par la température t_2 et de prendre le rapport entre ce produit et la chaleur totale. Ce rapport, $\frac{ct_2}{Q}$, serait inférieur à la proportion réellement combinée, c'est-à-dire qu'il donnerait une certaine idée de la dissociation.

Cela étant admis, observons que dans nos expériences les seuls gaz composés qui prennent naissance sont l'acide carbonique et la vapeur d'eau, gaz dont les chaleurs spécifiques vont croissant avec la température, d'après tous les faits connus. La valeur moyenne de leurs chaleurs spécifiques, prise entre 0° et 200°, surpasse déjà la somme de celles des éléments pour l'acide carbonique, et il en est de même, d'après les observations de MM. Mallard et Le Châtelier, pour la vapeur d'eau à une température élevée, mais qui n'atteint pas encore celle de la combustion.

Nous aurons donc, en général, pour l'eau et l'acide

carbonique, une valeur inférieure à ct_2, en remplaçant c par la somme des chaleurs spécifiques des composants (hydrogène et oxygène, ou oxyde de carbone et oxygène), évaluée à la température ordinaire, soit 7,2 (à volume constant). Ce chiffre d'ailleurs s'applique à la fois à la portion combinée et à la portion dissociée.

La chaleur spécifique du système, calculée d'après cette donnée, soit c_0, donne le rapport

$$l_0 = \frac{c_0 t_2}{Q},$$

qui représente une limite l_0, inférieure à la fraction réellement combinée.

Mais nous pouvons aller encore plus loin et tirer du chiffre ci-dessus une autre limite inférieure des températures et de la dissociation, limite plus élevée en général que la précédente. En effet, notre calcul repose sur celui de deux températures limites, évaluées l'une dans l'hypothèse d'une dissociation nulle, l'autre dans l'hypothèse d'une dissociation totale, le coefficient de dissociation étant posé tour à tour $k = 0$ et $k = 1$ dans les formules. Si nous lui attribuons la valeur $\frac{c_0 t_2}{Q}$, nous en tirerons une température t_3, qui sera comprise entre t_1 et t_2, du moins pour les systèmes réversibles, c'est-à-dire tels que la dissociation puisse en reproduire l'état initial : soit, par exemple, les mélanges d'oxyde de carbone ou d'hydrogène avec l'oxygène pur, ou bien associé avec un gaz inerte.

Cette valeur nous fournira une nouvelle limite l' de dissociation

$$l' = \frac{c_0 t_3}{Q},$$

plus élevée que la précédente. On en déduira de même un chiffre ultérieur t_4, et ainsi de suite. Pour les systèmes réversibles, les valeurs t_2, t_3, t_4, ... tendent vers une limite; leur convergence est même assez rapide, et nous nous

bornerons à pousser les calculs jusqu'à l'évaluation de t_4.

Pour les systèmes non réversibles, tels que ceux qui renferment du cyanogène, ou des carbures d'hydrogène, il peut arriver que la valeur t_3 soit inférieure à t_2, auquel cas le calcul ne fournit rien d'utile. Nous prendrons alors simplement la moyenne T entre t_1 et t_2.

Dans les autres cas, la moyenne des deux valeurs

$$\frac{t_1 + t_4}{2} = T \tag{4}$$

fournit pour la *température de la combustion* une valeur probable, et cette valeur est d'autant plus approchée que les limites t_1 et t_4 sont elles-mêmes plus voisines.

On peut tirer de ces formules des notions importantes sur les chaleurs spécifiques et sur la dissociation. En effet, la température de combustion étant connue, ainsi que la chaleur de combustion, Q, le quotient de ces deux quantités, soit

$$\gamma = \frac{Q}{T}, \tag{5}$$

représente, sans aucune hypothèse, la quantité moyenne de chaleur restituée par le système qui se refroidit, après réaction, pour chaque degré compris entre la température de combustion T et 0°. C'est ce que j'appellerai la *chaleur spécifique apparente moyenne du système* pendant cet intervalle

Précisons-en la signification. S'il n'y a pas dissociation, ce sera la *chaleur spécifique moyenne du composé* [1]. En la comparant avec la chaleur spécifique du même corps, à la température ordinaire, on reconnaîtra si la chaleur spécifique est variable et quelle en est la variation.

S'il y a dissociation, la chaleur spécifique apparente représente une quantité complexe, d'ordre physique et d'ordre

---

[1] Sous une pression qui varie depuis P jusqu'à H.

chimique, qui comprend à la fois la chaleur spécifique du composé, celles de ses composants et la chaleur graduellement dégagée, à mesure que la combinaison se complète pendant le refroidissement. La connaissance de cette fonction complexe, pour une série donnée de températures, est fort importante dans une multitude de phénomènes; car elle mesure le travail nécessaire pour élever la température du composé.

Si d'ailleurs on peut, par quelque autre voie, réussir à mesurer les chaleurs spécifiques distinctes du composé et des composants, on en déduira la *dissociation*.

En tout cas, on peut obtenir une limite maximum de celle-ci. En effet, la chaleur spécifique des gaz composés va d'ordinaire en croissant avec la température. En multipliant la valeur qu'elle possède à la température ordinaire par la température de combustion t, celle-ci étant soit définie, soit prise égale à la plus basse des deux limites, t_2, on aura la plus faible quantité de chaleur compatible avec la formation de la proportion du composé qui donne lieu à la pression observée : le rapport entre cette quantité de chaleur et la chaleur totale de combinaison fournit donc une limite maximum de la dissociation.

Supposons maintenant deux gaz élémentaires unis à volumes égaux, et sans condensation : d'après les lois théoriques connues, les chaleurs spécifiques des éléments doivent être égales sous un volume donné, et il en est de même de celle de leur composé. Dès lors, il suffirait de diviser la chaleur de combinaison, Q, par la chaleur spécifique du composé, telle qu'elle vient d'être définie, chaleur identique à la somme de celles des composants, pour obtenir la température, T, qui devrait se produire s'il y avait combinaison totale. Le rapport de la température effective, t, à la température T, soit

$$\frac{t}{T} = k, \tag{6}$$

serait précisément celui du volume de la portion réellement combinée au volume total, c'est-à-dire qu'il définirait la dissociation.

Pour le gaz chlorhydrique, HCl, par exemple, on a : $P = 7^{atm}$ vers 15°; d'après MM. Mallard et Le Châtelier (*Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 182; 1882), il en résulterait $t = 1750°$. Soit encore 4,8 la valeur supposée constante et identique des chaleurs spécifiques à volume constant (HCl, H^2, Cl^2), et soit la chaleur de combinaison, 22000^{cal} : la combinaison totale répondrait à 4600° et la fraction combinée à $\frac{1750}{4600} = 0,38$.

Si l'on suppose au contraire la totalité combinée, la chaleur spécifique moyenne entre 0° et 1750°, à volume constant, sera 12,6; c'est-à-dire $2\frac{1}{2}$ fois aussi forte. En tout cas, ce serait là la chaleur spécifique apparente, telle qu'elle a été définie plus haut.

Mais une réserve devient nécessaire. De semblables calculs auraient pu être admis complètement jusqu'à ces dernières années, c'est-à-dire jusqu'à l'époque où M. V. Meyer a montré que la densité du chlore varie, ce gaz n'obéissant pas aux mêmes lois de dilatation que les autres éléments gazeux; sa chaleur spécifique connue l'emporte également sur celles des autres, circonstance corrélative. Dès lors le cas typique d'un gaz composé formé sans condensation, à la température même développée par la combinaison, demeure purement fictif, comme il arrive fréquemment dans la Science.

Les calculs mêmes qui font l'objet du présent Mémoire, pas plus que ceux qui concernent les volumes moléculaires, ou les poids atomiques des gaz, ne pourraient être établis pour des gaz qui ne suivraient pas tous les mêmes lois de dilatation et de compressibilité; réserve trop souvent oubliée.

En fait, dans tous les cas connus relatifs aux éléments, au moment de la combustion il y a changement de volume

par le fait de la combinaison : bien entendu en rapportant les corps, composants et composés, à la même température.

Quoi qu'il en soit, on conçoit qu'en mesurant la pression développée par la combustion de chacun de ces systèmes, on obtienne une suite de valeurs des températures t_1 et t_4 : et que l'on en tire une suite correspondante de valeurs pour les chaleurs spécifiques apparentes à volume constant et pour la dissociation.

La valeur moyenne

$$C = \frac{c_1 + c_4}{2}$$

peut être regardée comme constituant une valeur probable plus approchée que toutes les autres, sauf à en discuter de plus près la signification. Elle s'applique :

Soit au gaz composé lui-même, tel que la vapeur d'eau ou l'acide carbonique, si l'on opère sur ses composants;

Soit à ce même gaz associé à l'azote ou à tout autre gaz inerte, suivant les cas (combustion du cyanogène, combustion de l'hydrogène mêlé d'azote, combustions d'un gaz combustible par le protoxyde ou le bioxyde d'azote);

Soit enfin à un certain mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau, dans les cas où l'on opère sur les carbures d'hydrogène.

On obtient ainsi des données relatives aux chaleurs spécifiques totales des systèmes, pour des températures du thermomètre à air très diverses et qui sont échelonnées entre 1700° et 5000°. Si maintenant nous évaluons pour ces mêmes températures la chaleur spécifique de l'azote, d'après les expériences de M. Vieille, nous pourrons la retrancher, et il restera celle de l'acide carbonique ou de la vapeur d'eau, à diverses températures comprises entre les mêmes intervalles.

La dissociation peut être aussi évaluée, pour les mêmes intervalles, à l'aide de diverses formules qui en fournissent

des limites plus ou moins approchées : nous y reviendrons.

J'insisterai principalement sur une série de données, obtenues par l'étude d'un groupe tout différent de mélanges combustibles : ce sont les *mélanges isomères,* c'est-à-dire formés des mêmes corps élémentaires, associés suivant un état différent de combinaison dans les mélanges initials, mais fournissant après combustion un mélange identique. Nous avons déjà utilisé ces systèmes dans l'étude de l'onde explosive. Ils se distinguent des précédents, parce que plusieurs d'entre eux ne sont pas réversibles par dissociation. Tels sont les systèmes formés par les carbures fondamentaux et l'oxygène, comparés aux systèmes formés par des mélanges d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'oxygène, par exemple :

Formène comparé à un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène :

$$C^2H^4 + O^8 \quad \text{et} \quad C^2O^2 + 2H^2 + O^6;$$

Hydrure d'éthylène; éthylène mêlé d'hydrogène; acétylène mêlé d'hydrogène; éther méthylique :

$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^6 + O^{14}, \quad C^4H^4 + H^2 + O^{14}, \quad C^4H^2 + 2H^2 + O^{14}, \\ C^4H^6O^2 + O^{12} \quad \text{et} \quad 2C^2O^2 + 3H^2 + O^{10}; \end{array}\right.$$

Éthylène; aldéhyde :

$$C^4H^4 + O^{12}, \quad C^4H^4O^2 + O^{10} \quad \text{et} \quad 2C^2O^2 + 2H^2 + O^6;$$

Propylène; butylène; éther éthylique :

$$C^6H^6 + O^{18}; \quad C^8H^8 + O^{24}; \quad C^8H^{10}O^2 + O^{22};$$

Acétylène :

$$C^4H^2 + O^{10} \quad \text{et} \quad 2C^2O^2 + H^2 + O^6 \quad \ldots$$

tous systèmes entièrement combustibles, mais avec des dégagements de chaleur très différents et des condensations inégales.

Ici, dans l'évaluation des températures limites, il convient de tenir compte de la dissociation des produits et de la réversibilité des systèmes, conformément à ce qui a été dit plus haut.

Les mélanges isomères fournissent des données tout à fait précieuses; car certains d'entre eux dégagent à peu près la même quantité de chaleur, l'un des mélanges occupant, sous une pression donnée, un volume presque double du premier mélange. C'est donc comme si l'on avait opéré avec un même système, sous deux pressions initiales très différentes. Or cette condition est fort difficile à réaliser directement.

Nous avons également étudié les mélanges isomères, formés par les gaz azotés, combustibles ou comburants, lesquels fournissent un produit non brûlé, l'azote. Tels sont :

$$H^2 + Az^2O^2 ; \quad H^2 + Az^2 + O^2 ;$$
$$C^2O^2 + Az^2O^2 ; \quad C^2O^2 + Az^2 + O^2 ;$$
$$C^4Az^2 + O^8 ; \quad 2C^2O^2 + Az^2 + O^4 ;$$
$$C^4Az^2 + 4Az^2 + O^8 ; \quad C^4Az^2 + 4Az^2O^2 ; \quad C^4Az^2 + 2Az^2 + 4AzO^2 ;$$
$$C^4Az^2 + 2Az^2 + O^8 ; \quad C^4Az^2 + 4AzO^2 ; \quad 2C^2O^2 + 3Az^2 + O^4 \ldots$$

On conçoit quelle variété d'expériences on peut instituer en partant de ces méthodes, et comment elles conduisent à approfondir à la fois la question de la dissociation et celle de la variation des chaleurs spécifiques. Nous en avons exécuté un grand nombre; nous allons en présenter le détail et la discussion; mais il a paru utile de les faire précéder d'un exposé des principes qui nous ont dirigés.

RECHERCHES SUR LES MÉLANGES GAZEUX DÉTONANTS : DE LA PRESSION DÉVELOPPÉE;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Nous avons étudié les principaux mélanges gazeux détonants ; nous avons déterminé les pressions développées au moment de l'explosion, tant en vue de connaître cette pression même, qui présente de l'intérêt pour les applications, que la température produite, les chaleurs spécifiques des gaz à diverses températures et spécialement celles des gaz composés. Celles-ci sont tantôt des chaleurs spécifiques vraies, s'il n'y a pas dissociation ; tantôt des chaleurs spécifiques apparentes, c'est-à-dire comprenant aussi la chaleur absorbée par la dissociation elle-même (*voir* p. 23). On acquiert par là des lumières nouvelles sur les propriétés physiques des corps et sur leurs réactions chimiques vers 3000° à 4000°, c'est-à-dire dans des conditions où elles ne sauraient guère être atteintes et précisées, en dehors des méthodes et des instruments employés pour l'étude des matières explosives.

La mesure des pressions a été obtenue en déterminant l'explosion dans une bombe de forme sphérique et en enregistrant sur un cylindre tournant la loi du déplacement d'un piston de section et de masse connues, conformément aux procédés déjà employés par M. Sebert et par M. Ricq pour les matières explosives, brûlant en vase clos ou dans les bouches à feu, ainsi que par M. Vieille [1] pour l'étude des chaleurs spécifiques des gaz simples.

Voici les indications numériques, relatives à deux expériences qui montrent la marche suivie.

---

[1] *Comptes rendus*, t. XCV, p. 1280 : *Appareils;* — T. XCVI, p. 116 : *Étude du refroidissement.* — P. 1018 : *Identité des chaleurs spécifiques des gaz simples.* — P. 1358 : *Chaleurs spécifiques absolues de ces gaz.*

Tracé n° 213. — Gaz tonnant, H + O.
Piston pesant $13^{gr},595$.
Diapason n° 10. — Valeur de la période, $0^{s},001864$.
Vitesse du cylindre, $23^{mm},33$ par période.

$$t = 14^{\circ}; \quad P = 762^{mm},8.$$

Bombe en acier de 4^{lit}.
Distance de l'étincelle à l'origine de la courbe : $13^{mm},35$.

Lectures de la courbe.

Abscisses.	Ordonnées.	Différences premières.	Différences secondes.
mm	mm	mm	mm
73,00 (1) ..	6,10	0,76	
68,00.....	6,86	2,32	1,56
63,00.....	9,18	3,88	1,56
58,00.....	13,06	5,57	1,66 * M
53,00.....	18,63	7,15	1,68
48,00.....	25,78	8,77	1,62
43,00.....	34,55	10,35	1,58
38,00.....	44,90	11,76	1,41
33,00.....	56,66		

Les lectures ont été faites de 5^{mm} en 5^{mm} et correspondent à des intervalles de temps de $0^{s},0004$.

L'accélération maximum est de $1^{mm},69$.

La pression est donnée par la formule

$$F = m\frac{d^2y}{dt^2},$$

dans laquelle

$$m = \frac{p}{9} = \frac{0^{kg},013595}{9^{m},8088},$$

$$d^2y = 0^{m},00169,$$

$$dt^2 = \left(\frac{5}{23,33} \times 0^{s},001864\right)^2,$$

d'où

$$F = 14^{kg},68$$

(1) Origine.

sur la base du piston qui est de $1^{cg},692$; c'est-à-dire $8^{kil},67$ par centimètre carré.

Tracé n° 147. — Gaz tonnant, $C^2Az + O^2 + Az^2$.
Piston du poids de $228^{gr},167$.
Diapason n° 15. — Valeur de la période : $0^s,001864$.
Vitesse du cylindre : $26^{mm},20$ par période.

$$t = 9^\circ; \quad P = 758^{mm},5.$$

Bombe en acier de 300^{cc}.
Distance de l'étincelle à l'origine de la courbe : $57^{mm},04$.

Lectures (brutes) de la courbe.

Abscisses.	Ordonnées.	Différences premières.	Différences secondes.
mm	mm		
214,00 (1).....	24,91		
		0,56	
199,00.....	25,47		0,59
		1,15	
184,00.....	26,62		0,91
		2,06	
169,00.....	28,68		1,16
		3,22	
154,00.....	31,90		1,21 * M
		4,43	
139,00.....	36,33		1,20
		5,63	
124,00.....	41,96		1,19
		6,82	
109,00.....	48,78		1,17
		7,99	
94,00.....	56,77		1,13
		9,12	
79,00.....	65,89		

Les lectures sont faites de 15^{mm} en 15^{mm} (correspondant à $\frac{1}{1000}$ de seconde environ).

L'accélération maximum est $1^{mm},21$.

La pression s'obtient par la formule

$$F = m\frac{d^2y}{dt^2},$$

dans laquelle

$$m = \frac{p}{9} = \frac{0^{kg},228167}{9^m,8088},$$

$$d^2y = 0^m,00121,$$

$$dt^2 = \left(\frac{15}{26,20} \times 0^s,001982\right)^2.$$

(1) Origine.

On a $F = 21^{kg},86$ sur la base du piston qui est de $1^{cq},692$; ou $12^{kg},92$ par centimètre carré.

Les pressions étant ainsi obtenues, on calcule les températures.

Les procédés de calcul sont ceux qui ont été exposés par M. Berthelot, d'abord en 1877 (1), pour l'évaluation rigoureuse des limites entre lesquelles la température de combustion d'un mélange gazeux est nécessairement comprise, et surtout dans le Mémoire précédent (p. 17 de ce Volume), pour le calcul des chaleurs spécifiques réelles et apparentes et pour celui de la dissociation; ainsi que pour l'étude de l'influence exercée sur ces diverses données par la pression initiale, c'est-à-dire par la condensation de la matière, d'après la combustion des mélanges isomères. Nos expériences ont été poursuivies pendant près de quatre ans avant d'être publiées. On en trouvera une première mention dans le *Traité sur la force des matières explosives* de l'un de nous; mais les données et les déductions ont été complétées et améliorées depuis.

Nous avons opéré dans des récipients de capacité différente, suivant la quantité des gaz dont nous pouvions disposer, récipients jaugeant les uns 300^{cc}, les autres $1^{lit},5$, les autres 4^{lit} (*voir* p. 40). Les plus grands fournissent les plus fortes pressions, comme on pouvait s'y attendre; à cause de l'influence refroidissante des parois, influence que la petitesse des récipients tend à exagérer. Nous avons déterminé cette influence en opérant sur les mêmes mélanges dans les deux capacités extrêmes, et nous en avons déduit la correction (voisine de $\frac{1}{9}$) qu'il convient d'appliquer aux pressions mesurées dans le petit récipient, toutes les fois que ce dernier a été seul employé.

---

(1) *Annales scientifiques de l'École Normale*, 2e série, t. VI, p. 94. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 302. — *Voir* aussi *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1186.

Voici en effet les résultats obtenus, sans aucun calcul ni réduction, en opérant dans des conditions identiques au sein de la petite bombe de 300^{cc} (P. B.), de la bombe de $1^{lit},5$ (B. S.) et de la grande bombe de 4^{lit} (G. B.)

Nature des mélanges.	Rapport des pressions absolues.	
$H + O$	$\frac{P.B.}{G.B.}$ $\frac{7,41}{9,69}$	$= 0,76$
$H + O + Az$	$\frac{P.B.}{G.B.}$ $\frac{7,60}{8,63}$	$= 0,88$
$H + O + 2Az$	$\frac{P.B.}{G.B.}$ $\frac{7,34}{7,55}$	$= 0,95$
$H + O + 3Az$	$\frac{P.B.}{G.B.}$ $\frac{6,12}{6,64}$	$= 0,92$
$CO + O$	$\frac{P.B.}{G.B.}$ $\frac{9,29}{9,93}$	$= 0,93$
$C^4H^4 + O^{12}$	$\frac{P.B.}{G.B.}$ $\frac{14,18}{15,73}$	$= 0,90$
$C^2H^4 + O^8$	$\frac{P.B.}{G.B.}$ $\frac{13,94}{14,81}$	$= 0,94$
$C^2Az + O^2 + \frac{79}{21}Az$	$\frac{P.B.}{B.S.}$ $\frac{10,6}{12,02}$	$= 0,88$
$C^2Az + O^2 + Az^2$	$\frac{P.B.}{B.S.}$ $\frac{13,88}{15,56}$	$= 0,89$
$C^2Az + O^2 + \frac{3}{4}Az$	$\frac{P.B.}{B.S.}$ $\frac{18,65}{21,09}$	$= 0,88$

Mettons à part le gaz tonnant d'hydrogène pur, pour lequel le refroidissement dans la petite bombe est tellement rapide qu'on n'observe pas à proprement parler un maximum de pression, ce qui rend la mesure incertaine. Les autres donnent des rapports bien plus rapprochés, et l'on arrive au rapport moyen de 0,90 ou 0,91 entre les pressions absolues fournies par les grands et les petits récipients.

Les nombres ainsi obtenus pour certains mélanges,

déjà étudiés par M. Bunsen, s'approchent d'ordinaire beaucoup de ceux qu'il avait obtenus par un procédé tout différent, en cherchant le poids-limite soulevé par une soupape placée sur le récipient où s'opérait l'explosion. Pour $C^2O^2 + O^2$, par exemple, il a donné $10^{atm},5$ et nous 10,10; pour $H^2 + O^2$ il a donné $9^{atm},97$ et nous 9,80.

MM. Mallard et Le Châtelier (1) ont exécuté les mêmes mesures avec un appareil tout différent : c'était un cylindre cubant $3^{lit},86$, ajusté avec un manomètre métallique Bourdon et un système enregistreur. Ils ont opéré sur des gaz humides. Leurs résultats, comme ils l'ont fait observer d'ailleurs, sont à peu près constamment d'accord avec les nôtres, en tenant compte du degré d'approximation qu'il est permis d'espérer dans les recherches de ce genre (2). Pour $C^2O^2 + O^2$, renfermant 0,012 de vapeur d'eau, ils trouvent par exemple $9^{atm},95$, tandis que nous obtenons 10,1 avec des gaz secs.

Tous les chiffres qui suivent sont ainsi ramenés au récipient le plus grand. Nous avons admis que ces chiffres s'appliquent sensiblement au cas d'un récipient de capacité indéfinie, c'est-à-dire au cas théorique d'une explosion opérée à volume constant, sans perte de chaleur.

Dans un ordre de recherches aussi difficiles, la précision des mesures est souvent assez restreinte, ce qui diminue la certitude des conclusions ; mais nous nous sommes efforcés d'y suppléer, en multipliant les points de repère et les termes de comparaison.

Nous avons exécuté près de deux cent cinquante expériences complètes, comprenant chacune le tracé des pressions successives du mélange explosif. Nous avons opéré sur quarante-deux mélanges explosifs distincts, embrassant non seulement les mélanges de l'oxygène avec l'hydro-

---

(1) Mallard et Le Chatelier, *Recherches expérimentales*, etc., p. 125.
(2) Même ouvrage, p. 117.

gène, l'oxyde de carbone et le formène, purs ou mêlés d'azote, mélanges déjà étudiés par MM. Bunsen, Mallard et Le Châtelier [1] et par divers autres observateurs; mais aussi les mélanges renfermant du cyanogène, de l'acétylène, de l'éthylène, du méthyle, de l'éther méthylique et de la vapeur d'éther ordinaire, lesquels fournissent des termes de comparaison plus étendus. Nous y avons joint les mélanges de l'oxygène avec deux gaz combustibles à la fois, tels que l'oxyde de carbone et l'hydrogène, etc. Nous avons également étudié la combustion produite par des comburants autres que l'oxygène, tels que le protoxyde d'azote mêlé à l'hydrogène, à l'oxyde de carbone, au cyanogène, et le bioxyde d'azote mêlé au cyanogène.

Enfin nous avons examiné avec un soin particulier les mélanges isomères, distincts par leur composition initiale, mais formés des mêmes corps élémentaires, dans les mêmes proportions, et donnant des produits finals identiques; mélanges extrêmement variés qui permettent d'apprécier la différence des condensations et celle des quantités de chaleur (*voir* p. 27).

L'objet et la marche générale de nos recherches étant ainsi définis, nous allons en exposer les résultats.

Voici d'abord le Tableau des pressions, le mélange initial étant supposé réduit à 0° et 760^{mm} et l'explosion rapportée au plus grand récipient, c'est-à-dire en admettant que la perte de chaleur est insensible. Les nombres ont été tous ramenés par le calcul à 0° et 760^{mm}. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois, et dans les cas qui ont donné lieu à quelques remarques, jusqu'à cinq ou six fois.

---

[1] *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 173. — Voir l'Ouvrage plus complet publié récemment par ces auteurs dans les *Annales des Mines*, en 1883.

PREMIER GROUPE. — MÉLANGES HYDROGÉNÉS.

I. — *Hydrogène et oxygène.*

		atm
(1)	$H^2 + O^2$	9,80
(2)	$H^2 + O^2 + H^2$	8,82
(3)	$H^2 + O^2 + 2H^2$	8,02
(4)	$H^2 + O^2 + 3H^2$	7,06
(5)	$H^2 + O^2 + O^4$	8,69
(6)	$H^2 + O^2 + 3O^4$	6,78

Les expériences (2) à (6) ont déjà été publiées par M. Vieille, pour établir l'identité des chaleurs spécifiques de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote.

II. — *Hydrogène, azote et oxygène.*

		atm
(7)	$H^2 + O^2 + \frac{1}{2} Az$	9,16
(8)	$H^2 + O^2 + Az^2$	8,75
(9)	$H^2 + O^2 + 2Az^2$	7,94
(10)	$H^2 + O^2 + 3Az^2$	6,89

III. — *Hydrogène et protoxyde d'azote.*

		atm
(11)	$H^2 + Az^2O^2$	13,60
(12)	$H^2 + Az^2O^2 + Az^2$	11,08

D'après les séries précédentes, la pression serait représentée par les formules d'interpolation que voici, applicables jusqu'à un volume de gaz inerte double de celui du mélange tonnant :

Pour nH^2 : $9^{atm},80 - 0,91\,n$;

Pour nO^4 : $9^{atm},80 - 1,04\,n$;

Pour nAz^2 : $9^{atm},80 - 0,97\,n$;

Soit en moyenne : $9^{atm},80 - 0,97\,n$, dans les limites d'erreur.

On remarquera qu'elles ont les mêmes valeurs, que le gaz inerte soit ou non l'un des composants du mélange : ce qui montre le peu d'influence exercée par cette condi-

tion sur la dissociation, ou plutôt la faiblesse même de la dissociation.

DEUXIÈME GROUPE. — MÉLANGES OXYCARBONIQUES.

I. — *Oxyde de carbone et oxygène.*

		atm
(13)	$C^2O^2 + O^2$	10,12

II. — *Oxyde de carbone, azote et oxygène.*

		atm
(14)	$C^2O^2 + Az + O^2$	9,33
(15)	$C^2O^2 + Az^2 + O^2$	8,77
(16)	$C^2O^2 + 5Az + O^2$	7,05

soit pour $C^2O^2 + O^2 + nAz^2$ en excès : $10,12 - 1,14n$. Cette diminution est probablement un peu trop forte, à cause de la lenteur des combustions. Nous y reviendrons.

III. — *Oxyde de carbone et protoxyde d'azote.*

		atm
(17)	$C^2O^2 + Az^2O^2$	11,41

Ce chiffre devrait être voisin de 13,6, obtenu avec l'hydrogène; mais il est diminué de même, à cause de la lenteur des combustions.

IV. — *Mélanges mixtes.*

		atm
(18)	$C^2O^2 + H + O^3$	9,81
(19)	$C^2O^2 + H^2 + O^4$	8,79
(20)	$C^2O^2 + H^3 + O^5$	9,44
(21)	$C^2O^2 + H^4 + O^6$	9,61

Ces chiffres devraient être les mêmes que la moyenne des deux mélanges tonnants simples; mais ils sont plus faibles, surtout pour (19), parce que, l'hydrogène brûlant plus vite que l'oxyde de carbone, le maximum de pression ne répond pas à la combustion simultanée des deux gaz : c'est ce que nous établirons d'après l'étude des courbes de pression.

TROISIÈME GROUPE. — CYANOGÈNE.

I. — *Cyanogène et oxygène : combustion totale.*

		atm
(29)	$C^4Az^2 + O^8$	20,96

II. — *Cyanogène, azote et oxygène : combustion totale.*

		atm
(30)	$C^4Az^2 + Az^2 + O^3$	17,70
(31)	$C^4Az^2 + 2Az^2 + O^8$	14,74
(32)	$C^4Az^2 + 4Az^2 + O^8$	12,33

III. — *Cyanogène, oxygène et azote : combustion incomplète.*

		atm
(33)	$C^4Az^2 + O^4$	25,11
(34)	$C^4Az^2 + 1\frac{1}{2}Az + O^4$	20,67
(35)	$C^4Az^2 + 2Az^2 + O^4$	15,26
(36)	$C^4Az^2 + \frac{79}{21}Az^2 + O^4$	11,78

Les expériences (33) à (38) ont déjà été données par M. Vieille, qui en a déduit les chaleurs spécifiques de l'azote et de l'oxyde de carbone. Nous y reviendrons.

IV. — *Cyanogène, oxyde de carbone et oxygène : combustion incomplète.*

		atm
(37)	$C^4Az^2 + 1\frac{1}{2}CO + O^4$	21,24
(38)	$C^4Az^2 + 2C^2O^2 + O^4$	15,46

V. — *Cyanogène et gaz comburants composés : combustion totale.*

		atm
(39)	$C^4Az^2 + 4AzO^2$	16,92
(40)	$C^4Az^2 + 4Az^2O^2$	22,66

VI. — *Cyanogène et gaz comburants composés : combustion incomplète.*

		atm
(41)	$C^4Az^2 + 2AzO^2$	23,34
(42)	$C^4Az^2 + 2Az^2O^2$	26,02

La dernière pression est la plus grande qui ait été obte-

nue avec les mélanges gazeux pris sous la pression normale.

QUATRIÈME GROUPE. — CARBURES D'HYDROGÈNE.

I. — *Gaz purs.*

		atm
(22)	Acétylène, $C^4H^2 + O^{10}$	15,29
(23)	Éthylène, $C^4H^4 + O^{12}$	16,13
(24)	Méthyle, $C^3H^6 + O^{14}$	16,18
(25)	Formène, $2C^2H^4 + O^{16}$	16,34

On remarquera que tous ces carbures développent sensiblement la même pression.

II. — *Mélanges mixtes.*

		atm
(26)	Éthylène et hydrogène, $C^4H^4 + H^2 + O^{14}$.	14,27

III. — *Gaz renfermant de l'oxygène.*

		atm
(27)	Éther méthylique, $C^4H^6O^2 - O^{12}$	19,91
(28)	Éther ordinaire, $C^8H^{10}O^2 + O^{12}$	16,33

Ces données étant acquises, nous allons en déduire les conséquences.

VITESSE RELATIVE DE COMBUSTION DES DIVERS MÉLANGES GAZEUX DÉTONANTS;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Dans le cours de nos expériences, nous avons pris soin de noter chaque fois le temps nécessaire pour que la pression développée pendant les explosions à volume constant atteignît son maximum : cette observation est inscrite dans nos courbes. L'inégalité de ces temps est fort importante. En effet, la pression maxima observée dans une capacité donnée est toujours inférieure à la pression qui se développerait si le système conservait la totalité de la

chaleur due à la réaction ; car il y a toujours une perte de chaleur, due au contact des parois et au rayonnement. L'écart est d'autant plus grand que la capacité est plus petite ; c'est-à-dire que la masse du gaz est moindre par rapport à celle du vase qui le renferme. Or plus la combustion est lente, plus cette cause d'erreur tend à s'exagérer. La durée des combustions est d'ailleurs fort inégale en fait : elle répond à l'état variable (*Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 160) qui se produit à l'origine des phénomènes, et elle est intermédiaire entre le régime de détonation (vitesse de l'onde explosive, soit 2810^{m} par seconde pour l'hydrogène ; 1089^{m} pour l'oxyde de carbone) et le régime de combustion ordinaire (34^{m} pour le premier gaz, 1^{m} pour le second, dans les conditions où opérait Bunsen). Le rapport des ralentissements croît avec la durée même de la combustion.

Nos observations ont été faites dans trois récipients distincts, l'un de 300^{cc}, l'autre de 1500^{cc}, un dernier de 4^{lit}.

Commençons par décrire la bombe de 4^{lit}. Elle était de forme cylindrique et percée suivant son axe de deux trous, portant l'un un ajutage tubulaire long de 63^{mm}, d'un diamètre égal à 5^{mm}, et à l'extrémité duquel se produisait l'étincelle qui enflammait les mélanges ; l'autre, un tube logeant le piston enregistreur. Celui-ci faisait une saillie de 32^{mm} à l'intérieur. La longueur de l'axe intérieur de la bombe était de 217^{mm} ; par suite, la distance du point d'inflammation à la base du piston est

$$217 + 63 - 32 = 248^{mm},$$

dont 185^{mm} dans la bombe même. Telle est la distance maxima que la flamme avait à parcourir avant d'arriver au piston, du moins tant que celui-ci ne s'était pas déplacé.

La bombe de $1^{lit},500$ est sphérique et percée semblablement suivant un diamètre horizontal ; la longueur de l'ajutage d'inflammation $= 53^{mm}$, le diamètre de la bombe,

142^{mm}; la saillie du piston, 32^{mm}. La distance initiale du point d'inflammation à la base du piston est égale à

$$142 + 53 - 32 = 163^{mm},$$

dont 110^{mm} dans la bombe même.

La bombe de 300^{cc} est de forme cylindrique : l'une de ses bases est plane; c'est celle qui supporte le piston enregistreur, faisant saillie de 32^{mm}; l'autre base est hémisphérique, convexe à l'extérieur; l'ajutage est percé à la jonction des parties sphérique et cylindrique; il est long de 60^{mm}. La distance initiale du point d'inflammation à la base du piston se mesure suivant une ligne oblique à l'axe et est longue de 128^{mm}, dont 68^{mm} dans la bombe même.

Dans tous les cas, le maximum était atteint lorsque le piston avait reculé de 20^{mm} environ.

Pour les expériences faites avec le bioxyde d'azote et le cyanogène, on a eu recours à l'inflammation centrale, la flamme s'éteignant dans l'ajutage. Dans ce cas, la distance initiale entre le point d'inflammation et la base du piston se réduisait à peu près à 21^{mm}.

Voici les temps écoulés, exprimés en millièmes de seconde, entre le moment de l'inflammation et celui de la production du maximum de pression.

I. — *Influence de la grandeur du récipient. Temps écoulé (en millièmes de seconde).*

Nature du mélange.	Bombe de 300^{cc}.	Bombe de 1500^{cc}.	Bombe de 4000^{cc}.
$H^2 + O^2$	1,04	»	2,14
$H^2 + O^2 + H^2$	1,67	»	4,22
$H^2 + O^2 + Az^2$	2,67	»	6,87
$C^2O^2 + O^2$	12,86	»	15,51
$C^4H^4 + O^{12}$	2,86	»	2,23
$C^4Az^2 + O^8$	1,55	4,50	»
$C^4Az^2 + O^4 + \frac{3}{2}Az$	3,20	2,74	»
$C^4Az^2 + O^4 + 2Az^2$	10,35	15,12	»

On voit qu'en général le maximum exige un temps d'autant plus long que la capacité de la bombe est plus grande et l'intervalle entre le point d'inflammation et la base du piston plus considérable. Cependant il y a quelques irrégularités, dues aux perturbations qui se produisent au voisinage du point d'inflammation.

II. — *Influence de la composition du mélange. Mélanges simples à combustion totale. Temps écoulé (en millièmes de seconde).*

Bombe de 300cc.

$H^2 + O^2$	1,04
$C^2O^2 + O^2$	12,86
$C^4Az^2 + O^8$	1,55
$H^2 + Az^2O^2$	2,06
$C^2O^2 + Az^2O^2$	15,39
$C^4Az^2 + 4Az^2O^2$	4,53
$C^4H^2 + O^{10}$	1,94
$C^4H^4 + O^{12}$	2,86
$C^4H^6 + O^{14}$	0,83
$2C^2H^4 + O^{16}$	1,24

L'oxyde de carbone est plus lent que l'hydrogène, conformément à ce que l'on sait; le rapport des temps (12,3) étant intermédiaire entre le régime de détonation (2,6) et le régime de combustion ordinaire (34).

L'emploi du protoxyde d'azote à la place de l'oxygène ralentit l'action.

Pour le cyanogène et les carbures très hydrogénés, la vitesse diffère peu de celle de l'hydrogène, toujours conformément aux rapports de vitesse déduits des ondes explosives (cyanogène, rapport = 1,3 d'après l'onde, au lieu de 1,5; formène, 1,23 d'après l'onde, au lieu de 1,2; méthyle, 1,2 d'après l'onde, au lieu de 0,8, etc.).

La vitesse de l'onde dépendant, comme nous l'avons montré, de la vitesse de translation des molécules gazeuses, c'est donc toujours cette dernière qui règle le phénomène.

La vitesse absolue de la combustion dans nos bombes est

difficile à évaluer. Si l'on admet, pour se faire une idée de la vitesse relative, que la flamme atteint le piston au moment du maximum, la vitesse serait de 100^m environ par seconde pour l'hydrogène; de 8^m environ pour l'oxyde de carbone; de 70^m pour le cyanogène; elle tomberait à la moitié pour l'hydrogène brûlé par le protoxyde d'azote, au tiers pour le cyanogène brûlé par le même gaz, etc. Mais ces vitesses se rapportent à l'état variable, qui précède l'établissement d'un régime régulier.

III. — *Influence d'une combustion plus ou moins complète.*

Bombe de 300^{cc}.

Combustion totale.

$C^4Az^2 + O^8$	1,55
$C^4Az^2 + O^8 + 2Az^2$	15,4

Demi-combustion.

$C^4Az^2 + O^4$	1,06
$C^4Az^2 + O^4 + 2Az^2$	10,35

D'après ces nombres, il ne paraît pas que la combustion totale du cyanogène s'effectue en deux temps, en formant d'abord en totalité de l'oxyde de carbone qui brûlerait ensuite; car la combustion totale est beaucoup plus rapide que la somme de ces deux effets séparés.

Entre les deux modes, c'est la combustion incomplète qui est la plus rapide; peut-être à cause de l'existence d'une dissociation partielle qui ralentit la combustion totale.

IV. — *Influence d'un excès de l'un des composants.*

Bombe de 4^{lit}.

$H^2 + O^2$	2,14

Excès d'hydrogène.

$H^2 + O^2 + \frac{1}{39} H^2$	2,27
$H^2 + O^2 + \frac{1}{19} H^2$	2,53
$H^2 + O^2 + \frac{1}{9} H^2$	2,41
$H^2 + O^2 + \frac{1}{2} H^2$	2,82
$H^2 + O^2 + H^2$	4,22
$H^2 + O^2 + 2H^2$	5,95
$H^2 + O^2 + 3H^2$	9,67

Excès d'oxygène.

$H^2 + O^2 + O^4$	8,16
$H^2 + O^2 + 3\,O^4$	16,04

La combustion est ralentie en raison de l'excès du gaz qui ne brûle pas; l'influence retardatrice de l'oxygène total étant à peu près double de celle de l'hydrogène à volumes égaux : ce qui répond à la vitesse de translation plus grande des molécules du premier gaz.

V. — *Influence des produits de la combustion.*

Bombe de 300^{cc}.

Oxyde de carbone.

$C^2O^2 + O^2$	12,86
$C^2O^2 + O^2 + \frac{1}{2}\,C^2O^4$	27,18
$C^2O^2 + O^2 + C^2O^4$	35,8

Cyanogène.

$C^4Az^2 + O^4$	1,06
$C^4Az^2 + O^4 + \frac{3}{4}\,C^2O^2$	3,64
$C^4Az^2 + O^4 + 2\,C^2O^2$	6,44

Le ralentissement est de plus en plus marqué : triple pour un volume égal d'acide carbonique, dans un cas, et sextuple pour un volume égal d'oxyde de carbone, dans l'autre cas.

On voit comment, dans le régime de combustion ordinaire, la propagation de la combustion est ralentie par le mélange des gaz brûlés.

VI. — *Influence d'un excès de gaz inerte.*

Bombe de 4^{lit}.

$H^2 + O^2$	2,14
$H^2 + O^2 + \frac{1}{9}\,Az^2$	2,86
$H^2 + O^2 + \frac{1}{4}\,Az^2$	3,55
$H^2 + O^2 + Az^2$	6,87
$H^2 + O^2 + 2\,Az^2$	11,98
$H^2 + O^2 + 3\,Az^2$	24,45
$H^2 + O^2 + 4\,Az^2$	36,35

Bombe de 300cc.

Oxyde de carbone.

$C^2O^2 + O^2$	12,86
$C^2O^2 + O^2 + \frac{1}{2} Az^2$	17,78
$C^2O^2 + O^2 + Az^2$	26,49

Cyanogène : combustion totale.

$C^4Az^2 + O^8$	1,55
$C^4Az^2 + O^8 + Az^2$	6,09
$C^4Az^2 + O^8 + 2Az^2$	15,4

Cyanogène : demi-combustion.

$C^4Az^2 + O^4$	1,05
$C^4Az^2 + O^4 + \frac{3}{4} Az^2$	3,20
$C^4Az^2 + O^4 + 2Az^2$	10,35
$C^4Az^2 + O^4 + 3Az^2$	23,63
$C^4Az^2 + O^4 + 4Az^2$	29,78

L'azote ralentit la combustion de l'hydrogène et celle de l'oxyde de carbone, la première suivant une proportion plus forte. Ceci montre que le phénomène n'est pas dû seulement à l'abaissement de température, qui est à peu près le même dans les deux cas, mais aussi à l'inégalité plus grande entre les vitesses de translation des molécules gazeuses.

L'influence du gaz inerte s'exerce à la fois en abaissant la température de combustion, ce qui diminue la vitesse de translation des molécules, et en diminuant le nombre des rencontres efficaces entre molécules susceptibles d'une action réciproque.

Ainsi l'azote en excès notable retarde plus la combustion que les deux composants normaux du mélange combustible. En effet, à volume triple, dans le mélange oxyhydrique, les temps ont été trouvés proportionnels à 10 pour l'hydrogène, 16 pour l'oxygène, 24 pour l'azote.

La présence d'un excès de l'un des produits retarde encore davantage : ainsi l'acide carbonique retarde plus que l'azote la combustion de l'oxyde de carbone.

Dans tous ces effets il intervient aussi l'inégalité des chaleurs spécifiques (pour C^2O^4) et les changements de dissociation, auxquels peut donner lieu la présence des composants ou des produits.

VII. — *Systèmes isomères.*

Bombe de 300cc.

$H^2 + Az^2 + O^2$	2,67
$H^2 + Az^2O^2$	2,06
$C^2O^2 + Az^2 + O^2$	26,5
$C^2O^2 + Az^2O^2$	15,4
$C^4Az^2 + O^8$	1,55
$2C^2O^2 + Az^2 + O^4$	1,78
$C^4H^6 + O^{14}$	0,83
$C^4H^4 + H^2 + O^{14}$	1,37

La combustion est plus lente dans les systèmes moins condensés, qui sont en même temps ceux qui dégagent le moins de chaleur : double cause qui diminue à la fois la vitesse de translation et la probabilité des rencontres efficaces de molécules.

VIII. — *Mélange de deux gaz combustibles.*

Bombe de 300cc.

Hydrogène et oxyde de carbone.

$H^2 + O^2$	1,04
$C^2O^2 + O^2$	1,29
$H^2 + \frac{1}{2}C^2O^2 + O^3$	2,57
$H^2 + \frac{2}{3}C^2O^2 + O^{3\frac{1}{3}}$	1,39
$H^2 + C^2O^2 + O^4$	3,88
$H^2 + 2C^2O^2 + O^6$	4,14

Hydrogène et éthylène.

$C^4H^4 + O^{12}$	2,86
$C^4H^4 + H^2 + O^{14}$	1,37

La vitesse de combustion n'est, dans aucun cas, la moyenne de celle des composants mélangés. Mais les deux gaz pa-

raissent tendre à brûler séparément, chacun avec sa vitesse propre. Il en résulte que le maximum de pression observé ne répond pas à un état uniforme de combinaison du système. Par suite, il se produit avec certaines irrégularités, et il est inférieur à ce qu'il devrait être.

Ainsi l'oxyde de carbone et l'hydrogène, brûlés séparément par l'oxygène, donnent sensiblement la même pression : $10^{atm},1$ pour l'un; $9^{atm},9$ pour l'autre. Pour tous les mélanges, on devrait avoir la moyenne; tandis que l'expérience, dans les conditions de nos appareils, a conduit à des chiffres plus faibles, soit $8^{atm},7$ à volumes égaux.

Mêmes remarques pour le cas de l'éthylène mêlé d'hydrogène, comparé à l'éthylène : la vitesse de combustion semble indiquer que l'hydrogène brûle d'abord.

IX. — *Carbures d'hydrogène (éléments combustibles combinés).*

Bombe de 300^{cc}.

Acétylène.

$C^4H^2 + O^{10}$ 1,94

Éthylène.

$C^4H^4 + O^{12}$ 2,86

Méthyle.

$C^4H^6 + O^{14}$ 0,83

Formène.

$C^2H^4 + O^8$ 1,24

Éther méthylique.

$C^4H^6O^2 + O^{12}$ 1,12

Vapeur d'éther ordinaire.

$C^8H^{10}O^2 + O^{24}$ 2,89

La vitesse de combustion des gaz très hydrogénés est fort voisine de celle de l'hydrogène : ce qui semble indiquer que l'hydrogène brûle avant le carbone, même dans les combustions totales.

Ces effets interviennent dans les équilibres momentanés résultant d'une combinaison incomplète : telle que la répartition de l'oxygène entre deux combustibles mélangés, oxyde de carbone et hydrogène par exemple; ou bien entre le carbone et l'hydrogène associés au sein d'un carbure; ou bien encore la répartition de l'hydrogène entre deux comburants, tels que le chlore et l'oxygène. Cette répartition, dans les premiers moments, dépend de la vitesse relative des combinaisons, et elle peut être fort différente de l'équilibre définitif, qui s'établirait dans le même système maintenu à température constante pendant un temps convenable. Un système brusquement refroidi, tel que celui que l'on obtient après détonation, ne fournit pas de mesures réelles des affinités, parce qu'il peut offrir une tout autre répartition d'éléments : circonstance dont il n'a pas toujours été tenu un compte suffisant.

INFLUENCE DE LA DENSITÉ DES MÉLANGES GAZEUX DÉTONANTS SUR LA PRESSION. — MÉLANGES ISOMÈRES;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

La mesure des pressions développées par un même système gazeux, pris sous deux états initials, de densité distincte et auquel on communique une même quantité de chaleur, est fort importante pour la Thermodynamique. Si les pressions variaient dans le même rapport que les densités, on serait autorisé à en conclure, indépendamment de toute hypothèse spéciale sur les lois des gaz :

1° Que la chaleur spécifique du système est indépendante de sa densité (c'est-à-dire de la pression initiale), et dépend seulement de la température absolue, quelle que soit la définition de celle-ci;

2° Que la variation relative des pressions à volume constant, produite par l'introduction d'une quantité de chaleur déterminée, est aussi indépendante de la pression et fonction de la température seule.

Enfin la pression même variera proportionnellement à la température absolue, définie cette fois par la théorie des gaz parfaits, et elle pourra servir à la déterminer.

Les mesures directes seraient à peu près impraticables aux hautes températures, qui sont les plus intéressantes, si l'on n'avait recours aux mélanges explosifs. L'expérience directe, faite avec un système gazeux identique, mais pris sous deux densités inégales différentes, étant fort difficile avec nos appareils, nous avons tourné la difficulté par deux artifices : l'un consiste à opérer avec une bombe, d'une part, maintenue à la température ordinaire, dans l'air; d'autre part, chauffée dans un bain d'huile vers 153°, ce qui revient à diminuer la densité du gaz dans le rapport de 426 à 293, soit d'un tiers environ. L'autre artifice consiste à opérer sur des mélanges isomères, c'est-à-dire renfermant les mêmes éléments diversement combinés au début, mais aboutissant à un même état chimique final.

Le premier procédé est plus direct, mais moins exact, les conditions d'une bombe qui se refroidit au sein d'un bain d'huile étant fort différentes de son refroidissement dans l'air.

L'expérience faite avec le mélange oxyhydrique, $H^2 + O^2$, à 20° et à 153°, a fourni pour le rapport des pressions (¹)

$$\frac{H}{H'} = 0,74,$$

le rapport des densités étant

$$\frac{\Delta}{\Delta'} = 0,64.$$

(¹) En tenant compte du supplément de chaleur nécessaire pour porter les gaz à 153°.

Avec un mélange d'hydrogène et de protoxyde d'azote, $H^2 + Az^2O^2$, à 20° et à 154°, le rapport des pressions a été trouvé

$$\frac{H}{H'} = 0,72;$$

celui des densités,

$$\frac{\Delta}{\Delta'} = 0,64.$$

La concordance est aussi approchée qu'on peut l'attendre d'essais exécutés dans des conditions si différentes.

Le second procédé, fondé sur les mélanges isomères, fournit des données plus sûres, parce que les conditions du refroidissement sont pareilles, s'exerçant toujours au contact de l'air et à la température ambiante.

I. — *Mélanges isomères de densité inégale, dégageant la même quantité de chaleur.*

Soient, d'abord, des mélanges dégageant la même quantité de chaleur, ou sensiblement, pour des densités Δ différentes.

V étant le volume moléculaire, nous poserons $V = \frac{1}{\Delta}$; Q est la pression dégagée, P la chaleur observée.

Observons que, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on devrait avoir

$$\frac{P}{P'} = \frac{V'}{V} \frac{1 + \alpha \frac{Q}{C}}{1 + \alpha \frac{Q'}{C'}},$$

C et C' étant les chaleurs spécifiques des deux systèmes à volume constant; expression qui tend à se réduire, pour les hautes températures, à la suivante :

$$\frac{P}{P'} = \frac{V'}{V} \times \frac{Q}{Q'} \times \frac{C'}{C}.$$

Voici les chiffres observés :

PREMIER SYSTÈME. — *Éther méthylique.*

Composition.	V.	Q.	P.
		Cal	atm
$2C^2O^2 + 3H^2 + O^{10}$.....	30	312,1	9,9
$C^4H^6O^2 + O^{12}$.....	16	314,7	19,9

On a donc

$$\frac{P'}{P} = 2,0;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,9.$$

La densité étant double, la pression l'est également.

Ajoutons que les combustions s'opèrent avec la même vitesse, le temps écoulé jusqu'au maximum de pression ayant été trouvé

	s
Pour le premier mélange.....	0,00139
Pour le second mélange.....	0,00142

Ainsi les chaleurs spécifiques sont sensiblement les mêmes.

Un calcul, fondé sur les lois ordinaires des gaz, donne en effet, pour les chaleurs spécifiques :

Premier mélange.....	94,7
Second mélange	89,1

concordance que nous signalons à titre de renseignement seulement; car nous ne voulons pas nous appuyer aujourd'hui sur les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

On peut encore induire de là que la dissociation est faible, ou plutôt qu'elle varie peu, quand la densité d'un même système, formé d'eau et d'acide carbonique, passe du simple au double.

Deuxième système. — *Formène.*

	V.	Q.	P.
$C^2O^2 + 2H^2 + O^6$.....	18	185,4	10,0
$C^2H^4 + O^8$.....	12	193,5	16,4

On a donc

$$\frac{P'}{P} = 1,64;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,50.$$

Les quantités de chaleur diffèrent ici de 4 centièmes; ce qui exige une correction sensiblement proportionnelle, laquelle diminuerait l'écart et réduirait le premier rapport à 1,58.

D'après nos Tableaux des chaleurs spécifiques et à titre de renseignements, on a :

Pour le premier mélange : température $= 3305^\circ$ et chaleur spécifique $= 56,1$;

Pour le second mélange : 3303° et 58,6; ce qui concorde suffisamment.

Troisième système. — *Hydrure d'éthylène ou méthyle.*

	V.	Q.	P.
$C^4H^4 + H^2 + O^{14}$.....	22	380,1	14,3
$C^4H^6 + O^{14}$.....	18	359,6	16,2

On a donc

$$\frac{P'}{P} = 1,13;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,22.$$

L'écart des quantités de chaleur est ici assez notable et tend à compenser celui des densités; une correction proportionnelle porterait le rapport des pressions à 1,19, celui des volumes étant 1,22 : l'écart est très faible.

En résumé, on peut admettre, dans les limites d'erreur, que jusqu'à de très hautes températures la chaleur spécifique d'un système gazeux ne change pas avec la densité; celle-ci variant du simple au double, mais la température étant sensiblement la même.

II. — *Mélanges isomères de même densité, dégageant des quantités de chaleur inégales.*

L'étude de ce second groupe de mélanges est destinée à montrer l'influence de la température sur la chaleur spécifique.

TROISIÈME SYSTÈME. — *Cyanogène et comburants divers.*

	V.	Q.	P.
$C^4Az^2 + O^8 + 2Az^2$	20	262,5	14,74
$C^4Az^2 + 4AzO^2$	20	348,9	16,92

On a dès lors

$$\frac{P'}{P} = 1,15;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,33.$$

L'inégalité est ici très marquée et s'élève à un sixième. Il en résulte que la chaleur spécifique du produit croît avec la chaleur dégagée, c'est-à-dire avec la température : le rapport $\frac{C'}{C} = 1,16$.

QUATRIÈME SYSTÈME. — *Cyanogène.*

	V.	Q.	P.
$2C^2O^2 + 2Az^2O^2$	16	172,2	13,6 environ
$C^4Az^2 + Az^2 + O^3$	16	262,5	17,7

On a donc

$$\frac{P'}{P} = 1,30;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,53.$$

L'inégalité surpasse un sixième. La chaleur spécifique croît donc encore avec la chaleur dégagée : le rapport

$$\frac{C'}{C} = 1,18.$$

Ainsi la chaleur spécifique apparente du système final croît avec la température, tandis qu'elle ne varie pas avec la densité.

Poursuivons cette étude sur les mélanges où les deux données varient à la fois.

III. — *Mélanges isomères tels que la densité et la quantité de chaleur varient.*

Cinquième système. — *Hydrogène et comburants divers.*

	V.	Q.	P.
$H^2 + Az^2 + O^2$.....	10	58,7	8,75
$H^2 + Az^2O^2$.....	8	79,6	13,6

On a dès lors

$$\frac{P'}{P} = 1,55;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,25;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,36;$$

$$\frac{C'}{C} = 1,09.$$

Les chaleurs spécifiques croissent, comme plus haut, avec les quantités de chaleur, c'est-à-dire avec la température.

Sixième système. — *Hydrogène et protoxyde d'azote.*

	V.	Q.	P.
$H^2 + O^2 + 2Az^2$.....	14	58,7	7,94
$H^2 + Az^2 + Az^2O^2$.....	12	79,6	11,08

On a dès lors

$$\frac{P'}{P} = 1,40;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,17;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,36;$$

$$\frac{C'}{C} = 1,13.$$

Mêmes conclusions.

SEPTIÈME SYSTÈME. — *Cyanogène.*

	V.	Q.	P.
$2C^2O^2 + Az^2 + O^4$.....	16	136,0	9,3
$C^4Az^2 + O^8$.....	12	262,5	20,96

On a dès lors

$$\frac{P'}{P} = 2,25;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,33;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,93;$$

$$\frac{C'}{C} = 1,14.$$

L'inégalité des pressions et des quantités de chaleur est très grande, car elles varient du simple au double; la pression varie plus que la quantité de chaleur, en raison de l'inégalité des températures.

HUITIÈME SYSTÈME. — *Cyanogène.* (*Autres mélanges.*)

	V.	Q.	P.
$2C^2O^2 + 5Az^2 + O^4$.....	32	136,0	7,05
$C^4Az^2 + O^8 + 4Az^2$.....	28	262,5	12,33
$C^4Az^2 + 4Az^2O^2$.....	20	346,3	22,7

On a pour les rapports entre les nombres relatifs à

l'oxyde de carbone et au cyanogène mêlé de protoxyde d'azote :

$$\frac{P''}{P} = 3,21;$$

$$\frac{V}{V''} = 1,60;$$

$$\frac{Q''}{Q} = 2,55;$$

$$\frac{C''}{C} = 1,27.$$

On a encore pour les rapports entre les nombres relatifs à l'oxyde de carbone et au cyanogène mêlé d'oxygène, entre lequel l'écart des volumes est moindre :

$$\frac{P'}{P} = 1,75;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,14;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,93;$$

$$\frac{C'}{C} = 1,26.$$

Mêmes conclusions.

NEUVIÈME SYSTÈME. — *Cyanogène. (Autres mélanges.)*

	V.	Q.	P.
$2C^2O^2 + 3Az^2 + O^4$.....	24	136,0	8,3
$C^4Az^2 + O^3 + 2Az^2$.....	20	262,5	14,7

On a dès lors

$$\frac{P'}{P} = 1,77;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,2;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,93;$$

$$\frac{C'}{C} = 1,31.$$

Mêmes conclusions.

DIXIÈME SYSTÈME. — *Acétylène.*

	V.	Q.	P.
$2C^2O^2 + H^2 + O^6$.....	18	194,6	10,0
$C^4H^2 + O^{10}$.....	14	307,9	15,3

On a dès lors

$$\frac{P'}{P} = 1,53;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,29;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,60;$$

$$\frac{C'}{C} = 1,35.$$

Mêmes conclusions.

ONZIÈME SYSTÈME. — *Éthylène.*

	V.	Q.	P.
$2C^2O^2 + 2H^2 + O^8$.....	24	253,4	9,9
$C^4H^4 + O^{12}$.....	16	321,4	16,1

On a dès lors

$$\frac{P'}{P} = 1,63;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,50;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,27;$$

$$\frac{C'}{C} = 1,17.$$

Mêmes conclusions.

DOUZIÈME SYSTÈME. — *Méthyle.*

	V.	Q.	P.
$2C^2O^2 + 3H^2 + O^{10}$.....	30	312,1	9,9
$C^4H^6 + O^{14}$.....	18	359,6	16,2

On a dès lors

$$\frac{P'}{P} = 1,63;$$

$$\frac{V}{V'} = 1,67;$$

$$\frac{Q'}{Q} = 1,15;$$

$$\frac{C'}{C} = 1,18.$$

Le sens des phénomènes reste toujours le même, malgré le peu de régularité des combustions opérées sur les systèmes qui renferment deux composants associés ou combinés, mais combustibles avec des vitesses inégales (*voir* p. 47).

En général, les résultats observés ne s'écartent pas beaucoup de ceux que l'on calculerait d'après les lois ordinaires des gaz; mais ils offrent cet avantage d'être indépendants de ces lois elles-mêmes.

Il en résulte que, jusque vers les plus hautes températures connues, c'est-à-dire jusque vers 3000° à 4000° du thermomètre à air :

1° Une même quantité de chaleur étant fournie à un système gazeux, la pression du système varie proportionnellement à la densité de ce système.

2° La chaleur spécifique des gaz est sensiblement indépendante de la densité, aussi bien vers les très hautes températures qu'au voisinage de 0°.

Tout ceci est vrai pour les densités voisines de celles que les gaz possèdent à froid sous la pression normale, lesquelles ont varié dans nos expériences du simple au double.

3° La pression croît avec la quantité de chaleur fournie à un même système.

4° La chaleur spécifique apparente croît pareillement avec cette quantité de chaleur.

Ces conclusions, nous le répétons, sont indépendantes

de toute hypothèse sur les lois des gaz et sur leur constitution physique ou chimique; elles sont la traduction immédiate de nos expériences.

MÉLANGES GAZEUX DÉTONANTS. TEMPÉRATURES ET CHALEURS SPÉCIFIQUES CALCULÉES D'APRÈS LES DONNÉES DES EXPÉRIENCES;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

La pression développée pendant l'explosion des mélanges gazeux étant connue (ce Volume, p. 36 à 39), on peut en déduire la température correspondante (définie par le thermomètre à air) et la chaleur spécifique des produits; ou, plus exactement, deux valeurs limites entre lesquelles chacune de ces quantités est comprise. Deux températures limites t_1, t_2 se calculent d'abord, sans autre donnée, d'après une formule exposée par l'un de nous [1].

Si l'on y joint la connaissance de la chaleur Q dégagée par une combustion totale, on peut calculer une autre limite t_4, intermédiaire en général entre les précédentes (*voir* p. 22). La moyenne des deux valeurs, $\frac{t_1 + t_4}{2} = T$, fournit pour la température de la combustion une valeur probable, d'autant plus approchée que les limites t_1 et t_4 sont elles-mêmes plus voisines.

Enfin la chaleur totale Q, divisée par les valeurs t_1, t_2, t_4, T, fournit des valeurs limites c_1, c_2, c_4, C, pour les chaleurs spécifiques apparentes (à volume constant) des produits, entre 0° et T. Ces chaleurs spécifiques sont dites

[1] Ce Volume, p. 19.

apparentes (p. 23), parce qu'elles comprennent à la fois la chaleur spécifique proprement dite et la chaleur restituée par la recombinaison des composants dissociés.

La valeur de C peut être regardée comme constituant une valeur probable plus approchée que toutes les autres, sauf à en discuter de plus près la signification. Elle s'applique :

Soit à un gaz composé unique, tel que la vapeur d'eau ou l'acide carbonique, si l'on opère sur ses composants purs ;

Soit à ce même gaz associé à l'azote ou à tout autre gaz inerte, suivant les cas (combustion du cyanogène, combustion de l'hydrogène mêlé d'azote, combustions d'un gaz combustible par le protoxyde ou le bioxyde d'azote) ;

Soit enfin à un certain mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau, dans les cas où l'on opère sur les carbures d'hydrogène.

On obtient ainsi l'expression des chaleurs spécifiques totales des systèmes, pour des températures du thermomètre à air très diverses, et qui sont échelonnées entre 1700° et 5000°. En retranchant celle de l'azote, il restera celle de l'acide carbonique ou de la vapeur d'eau, aux diverses températures.

Voici les Tableaux renfermant les valeurs t_1, t_2, c_1, c_2, Q, c_0, g, g_1, l, t_4, c_4, T, C.

Toutes ces quantités ont été définies plus haut (p. 18 à 23), à l'exception de g, qui est la contraction des produits brûlés comparés à leurs composants sous pression constante, et de g_1, rapport entre le volume (à pression constante) des produits brûlés et celui des corps régénérables par leur dissociation. Le rapport g_1 est identique à g dans les systèmes réversibles, c'est-à-dire tels que la dissociation puisse en reproduire les composants initials ; mais il est distinct de g dans le cas des systèmes non réversibles.

Nous donnerons d'abord le calcul de tous les nombres observés, sauf à les discuter plus tard.

Les mélanges gazeux ont été partagés en quatre groupes, suivant la nature des composants combustibles.

Chaque groupe comprend deux Tableaux. Dans le premier figurent la chaleur dégagée, Q, et les deux limites relatives aux températures et aux chaleurs spécifiques, calculées indépendamment de cette quantité de chaleur.

Dans le second Tableau, on lit les chaleurs spécifiques thermiques (à volume constant) vers 0°, les rapports g et g_1; la limite supérieure l_4, la température et la chaleur spécifique qui en résultent, enfin les valeurs moyennes T et C, que nous calculons comme les plus probables pour ces mêmes températures et chaleurs spécifiques.

PREMIER GROUPE. — MÉLANGES OXYHYDRIQUES.

Tableau I.

	Nature des mélanges.	Q (eau gazeuse).	t_1.	c_1.	t_2.	c_2.
(1)	$H^2 + O^2$	58 700 cal	3742°	15,69	2406°	24,40
(7)	$H^2 + O^2 + \frac{1}{2} Az$	»	3219	18,24	2220	26,32
(8)	$H^2 + O^2 + Az^2$	»	2712	20,67	2115	27,75
(9)	$H^2 + O^2 + 2 Az^2$	»	2258	26,00	1897	30,94
(10)	$H^2 + O^2 + 3 Az^2$	»	1844	31,83	1609	36,48
(11)	$H^2 + Az^2 O^2$	79600	3466	23,17	2694	29,55
(12)	$H^2 + Az^2 O^2 + Az^2$	»	2751	28,94	2319	34,33

Tableau II.

	Nature des mélanges.	c_0.	g.	$\frac{g}{g_1}$.	l_4.	t_4.	c_4.	T.	C.
(1)	$H^2 + O^2$	7,2	$\frac{2}{3}$	»	0,336	2739	21,43	3240°	18,12
(7)	$H^2 + O^2 + \frac{1}{2} Az$	8,4	$\frac{5}{7}$	»	0,358	2501	23,47	2860	20,52
(8)	$H^2 + O^2 + Az^3$	12,0	$\frac{4}{5}$	»	0,485	2375	24,72	2543	23,08
(9)	$H^2 + O^2 + 2 Az^2$	16,8	$\frac{6}{7}$	»	0,600	2101	27,82	2180	26,93
(10)	$H^2 + O^2 + 3 Az^2$	21,6	$\frac{8}{9}$	»	0,627	1753	33,49	1798	32,65
(11)	$H^2 + Az^2 O^2$	12,0	1	$\frac{5}{4}$	0,228	2831	28,12	3133	25,09
(12)	$H^2 + Az^2 O^2 + Az^2$	16,8	1	$\frac{7}{6}$	0,350	2461	32,48	2601	30,60

DEUXIÈME GROUPE. — MÉLANGES OXYCARBONIQUES.

Tableau I.

	Nature des mélanges.	Q (eau gazeuse).	t_1.	c_1.	t_2.	c_2.
(13)	$C^2O^2 + O^2$	68000 cal	3872°	17,56	2490°	27,31
(14)	$C^2O^2 + O^2 + Az$	»	3127	21,75	2277	29,86
(15)	$C^2O^2 + O^2 + Az^2$	»	2741	24,81	2138	31,81
(16)	$C^2O^2 + O^2 + Az^5$	»	1876	36,25	1607	42,32
(17)	$C^2O^2 + Az^2O^2$	88800	2839	31,28	2217	40,06
(18)	$C^2O^2 + H + O^3$ (1)	97300	3745	26,00	2406	40,46
(19)	$C^2O^2 + H^2 + O^4$	126700	3328	38,07	2128	59,74
(20)	$C^2O^2 + H^3 + O^5$	156000	3597	43,38	2307	67,64
(21)	$C^2O^2 + H^4 + O^6$	185400	3663	50,61	2351	78,88

Tableau II.

	Nature des mélanges.	c_0.	g.	$\frac{g}{g_1}$.	l_4.	t_4.	c_4.	T.	C.
(13)	$C^2O^2 + O^2$	7,2	$\frac{2}{3}$	»	0,296	2797	24,31	3334°	20,40
(14)	$C^2O^2 + O^2 + Az$	9,6	$\frac{6}{7}$	»	0,360	2551	26,66	2840	24,02
(15)	$C^2O^2 + O^2 + Az^2$	12,0	$\frac{4}{5}$	»	0,416	2355	28,88	2548	26,69
(16)	$C^2O^2 + O^2 + Az^5$	19,2	$\frac{7}{8}$	»	0,491	1739	39,33	1807	37,47
(17)	$C^2O^2 + Az^2O^2$	12,0	1	$\frac{5}{4}$	0,093	2264	39,22	2550	34,83
(18)	$C^2O^2 + H + O^3$	10,8	$\frac{2}{3}$	»	0,311	»	»	3271	29,76
(19)	$C^2O^2 + H^2 + O^4$	14,4	»	»	0,317	»	»	3287	38,55
(20)	$C^2O^2 + H^3 + O^5$	18,0	»	»	0,320	»	»	3296	47,35
(21)	$C^2O^2 + H^4 + O^6$	21,6	»	»	0,323	»	»	3303	56,13

(1) Le calcul des mélanges renfermant à la fois de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone a été fait d'après la moyenne des pressions observées pour H^2 et C^2O^2 pris séparément.

TROISIÈME GROUPE. — CYANOGÈNE.

Tableau I.

	Nature des mélanges.	Q (eau gazeuse).	t_1.	c_1.	t_2.	c_2.
(29)	$C^4Az^2 + O^8$	262500 cal	5453°	48,14	4272°	61,45
(30)	$C^4Az^2 + O^8 + Az^2$	»	4566	57,49	3598	72,96
(31)	$C^4Az^2 + O^8 + 2Az^2$	»	3755	69,91	3084	85,12
(32)	$C^4Az^2 + O^8 + 4Az^2$	»	3097	84,76	2676	98,14
(33)	$C^4Az^2 + O^4$	126500	4394	28,81	»	»
(34)	$C^4Az^2 + O^4 + 1\frac{1}{2}Az$	»	4024	31,46	»	»
(35)	$C^4Az^2 + O^4 + 2Az$	»	3191	39,67	»	»
(36)	$C^4Az^2 + O^4 + \frac{79}{21}Az^2$	»	2810	45,05	»	»
(39)	$C^4Az^2 + 4AzO^2$	349000	4350	80,27	3580	97,52
(40)	$C^4Az^2 + 4Az^2O^2$	346000	4149	79,70	3596	95,3
(41)	$C^4Az^2 + 2AzO^2$	169800	4509	39,39	»	»
(42)	$C^4Az^2 + 2Az^2O^2$	168400	3993	42,17	»	»

Tableau II.

	Nature des mélanges.	c_0.	g.	$\frac{g}{g_1}$.	l_4.	t_4.	c_4.	T.	C.
(29)	$C^4Az^2 + O^8$	19,2	1	$\frac{4}{3}$	»	»	»	4862°	54,00
(30)	$C^4Az^2 + O^8 + Az^2$	24,0	1	$\frac{5}{4}$	»	»	»	4082	64,31
(31)	$C^4Az^2 + O^8 + 2Az^2$	28,8	1	$\frac{6}{5}$	»	»	»	3420	76,76
(32)	$C^4Az^2 + O^8 + 4Az^2$	38,4	1	$\frac{8}{7}$	»	»	»	2886	90,96
(39)	$C^4Az^2 + 4AzO^2$	28,6	1	$\frac{6}{5}$	»	»	»	3965	88,02
(40)	$C^4Az^2 + 4Az^2O^2$	33,4	$\frac{7}{5}$	$\frac{8}{5}$	»	»	»	3972	86,71

QUATRIÈME GROUPE. — CARBURES D'HYDROGÈNE.

Tableau I.

	Nature des mélanges.	Q (eau gazeuse).	t_1.	c_1.	t_2.	c_2.
		cal	°		°	
(22)	$C^4H^2 + O^{10}$	307 900	4951	62,20	3210	95,92
(23)	$C^4H^4 + O^{12}$	321 400	4121	77,84	2662	120,72
(24)	$C^4H^6 + O^{14}$	359 600	3707	97,00	2380	151,10
(25)	$2\,C^2H^4 + O^{16}$	387 000	3861	100,24	2483	155,84
(26)	$C^4H^4 + H^2 + O^{14}$	380 100	4016	84,64	2587	146,92
(27)	$C^4H^6O^2 + O^{12}$	314 700	4078	77,16	2628	119,54
(28)	$C^8H^{10}O^2 + O^{24}$	616 800	3239	190,42	2068	248,20

Tableau II.

	Nature des mélanges.	c_0.	g.	$\frac{g}{g_1}$.	l_4.	t_4.	c_4.	T.	C.
								°	
(22)	$C^4H^2 + O^{10}$	21,6	$\frac{6}{7}$	$\frac{9}{7}$	»	»	»	4080	75,47
(23)	$C^4H^4 + O^{12}$	28,8	1	$\frac{3}{2}$	3,76	2702	118,8	3415	94,11
(24)	$C^4H^6 + O^{14}$	36,0	$\frac{10}{9}$	$\frac{15}{9}$	13,51	2510	143,2	3018	115,70
(25)	$2\,C^2H^4 + O^{16}$	43,2	1	$\frac{3}{2}$	27,47	2756	140,4	3303	117,20
(26)	$C^4H^4 + H^2 + O^{14}$	36,0	$\frac{10}{11}$	$\frac{6}{5}$	8,95	2676	142,0	3346	113,60
(27)	$C^4H^6O^2 + O^{12}$	36,0	$\frac{5}{4}$	$\frac{15}{8}$	33,20	2987	105,4	3532	89,10
(28)	$C^8H^{10}O^2 + O^{24}$	64,8	$\frac{9}{7}$	$\frac{21}{18}$	16,04	2200	280,3	2720	227,50

Les chaleurs spécifiques totales que nous venons d'évaluer vont servir à calculer les chaleurs spécifiques et les gaz composés, jusque vers 3000° et 4000°.

SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES ÉLÉMENTS GAZEUX A DE TRÈS HAUTES TEMPÉRATURES;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Les physiciens ont établi par leurs expériences, faites entre 0° et 200°, la presque identité des dilatations, des compressibilités et des chaleurs spécifiques pour les principaux gaz simples, tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, et ils ont étendu ces relations aux gaz composés formés sans condensation, tels que l'oxyde de carbone et l'acide chlorhydrique. Ces relations ont servi à établir la théorie cinétique des gaz. Elles constituent la seule base solide pour l'hypothèse d'Ampère et d'Avogadro, laquelle les explique, en supposant que tous les gaz doivent renfermer, sous le même volume, le même nombre de molécules.

Mais ces relations n'ont été démontrées jusqu'ici que pour des températures relativement basses, et l'on ignore ce qu'elles deviennent pour les températures voisines de 3000° ou 4000°, par exemple : températures où les énergies calorifiques modifient si profondément toutes les actions intramoléculaires, celles dont le caractère est physique, aussi bien que celles qui déterminent les phénomènes chimiques. Cependant de telles températures se produisent effectivement dans nos expériences, et l'étude des mélanges gazeux détonants fournit une méthode, la seule praticable jusqu'ici, qui permet d'aborder l'examen de ces problèmes fondamentaux.

Nous nous proposons de tirer de nos nouvelles expériences les valeurs des chaleurs spécifiques des principaux gaz simples, ainsi que celles de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, à de très hautes températures.

Nous sommes heureux de pouvoir déclarer ici que les conclusions générales auxquelles nous sommes parvenus, par des expériences poursuivies pendant plusieurs années, coïncident avec celles auxquelles MM. Mallard et Le Châtelier sont arrivés de leur côté, dans des expériences indépendantes, exécutées à peu près simultanément par une autre méthode et exposées dans leur grand travail, que nous avons déjà cité plus d'une fois.

Les données expérimentales auxquelles nous avons eu recours sont tirées de la combustion du cyanogène par une dose d'oxygène capable de le changer en oxyde de carbone et azote.

Rappelons que ces deux derniers gaz ont sensiblement la même chaleur spécifique, à toute température, d'après les expériences de MM. Mallard et Le Châtelier et celles de M. Vieille; attendu que l'influence exercée par un même volume de l'un d'entre eux sur la pression d'un mélange tonnant est sensiblement la même (p. 36). Cette presque identité s'étend à l'oxygène et à l'hydrogène.

Soit donc la demi-combustion du cyanogène : on conclut de la pression observée la température et la chaleur spécifique (à volume constant) d'un mélange formé d'oxyde de carbone et d'azote, et, par suite, la chaleur spécifique particulière à chacun de ces gaz, laquelle est égale d'ailleurs à celle des autres éléments, pris sous le volume normal de $22^{lit},32$, à 0° et $0^{m},730$. Voici six déterminations de ce genre, dont quelques-unes déjà publiées par l'un de nous [1] et d'autres inédites :

---

[1] *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1353. Les quelques centièmes d'acide carbonique qui se produisent simultanément n'exercent sur la pression

Mélanges.	Pression développée (réduite).	Chaleur dégagée.	Température.	Chaleur spécifique totale.	Chaleur spécifique pour Az^2 et C^2O^2.
	atm	cal	°		
$C^4Az^2 + O^4$	25,11	126500	4394	28,81	9,60
$C^4Az^2 + O^4 + 1\frac{1}{2}Az^2$	20,67	126500	4024	31,46	8,39
$C^4Az^2 + O^4 + 2Az^2$	15,26	126500	3191	39,67	7,93
$C^4Az^2 + O^4 + \frac{79}{21}Az^2$	11,78	126500	2810	45,05	6,67
$C^4Az^2 + 2AzO^2$	23,34	169800	4309	39,39	9,85
$C^4Az^2 + 2Az^2O^2$	26,02	168400	3993	42,17	8,43

Ces nombres sont compris entre des températures qui varient de 4400° à 2800°, températures définies par le thermomètre à air. Les chaleurs spécifiques correspondantes se rapportent à des pressions de 12^{atm} à 26^{atm}, et à des densités inférieures ou tout au plus égales à $1\frac{1}{2}$ fois leur valeur sous la pression normale : condition où les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la densité des mélanges gazeux, comme nous l'avons établi par expérience (p. 58).

On remarquera d'abord le grand rapprochement qui existe entre les nombres obtenus, soit avec l'oxygène pur, soit avec le bioxyde d'azote et le protoxyde d'azote, pour les mêmes températures et pour des pressions voisines. Cette concordance donne une grande force à nos déductions.

Ainsi, vers 4400°, nous trouvons pour la chaleur spécifique, avec l'oxygène pur : 9,60 ; avec le bioxyde d'azote : 9,85 ; le rapport entre l'azote et l'oxyde de carbone était celui de 1 à 1 en volumes.

Vers 4000°, avec l'oxygène pur : 8,39 ; avec le protoxyde d'azote : 8,43 ; le rapport entre l'azote et l'oxyde de carbone étant 3 : 2.

---

qu'une influence négligeable, dans les limites d'erreur de cet ordre d'expérience, comme le montre le calcul. Ainsi, pour $C^4Az^2 + O^4 + 2Az^2$, le chiffre corrigé serait $8^{atm},2$ au lieu de 7,9 ; pour le mélange qui le précède, 8,82 au lieu de 8,39. Nous avons préférer renoncer à ces corrections, que l'existence de l'état gazeux temporaire du carbone vers 4000° ferait disparaître, et que la probabilité d'un tel état rend en tout cas fort incertaines.

On voit en outre que les chaleurs spécifiques croissent rapidement avec les températures (p. 58).

Si nous essayons de représenter ces données par une formule empirique, en fonction de la température, nous trouvons l'expression suivante des chaleurs spécifiques, à volume constant, laquelle ne s'écarte pas des chiffres observés au delà des limites d'erreurs, assez notables d'ailleurs, de ce genre d'expériences :

$$C = 6,7 + 0,0016(t - 2800).$$

	Chiffres calculés.	Chiffres trouvés.
2800°	6,7	6,7
3200	7,3	7,9
4000	8,6	8,4
4400	9,3	9,6

Ces nombres peuvent être adoptés comme exprimant aux hautes températures et à volume constant la chaleur spécifique moléculaire des gaz simples, tels que l'azote, Az^2, l'hydrogène, H^2, l'oxygène, O^4, ainsi que celle de l'oxyde de carbone, C^2O^2, qui leur est assimilé.

Nos mesures de pression indiquent même que l'oxygène aurait une chaleur spécifique un peu supérieure (de 1,5 centième environ) à celle de l'hydrogène. En effet, nous avons trouvé :

	atm
$H^2 + O^2 + H^2$	8,82
$H^2 + O^2 + O^4$	8,69
$H^2 + O^2 + 3H^2$	7,06
$H^2 + O^2 + 3O^4$	6,78
$H^2 + O^2 + 3Az^2$	6,89

Il résulte de ces chiffres qu'il existe entre les deux ordres de mesures un léger écart. Nous ne l'aurions pas signalé s'il ne s'accordait avec les observations de Regnault, faites entre 0° et 200°, et qui donnent les valeurs H^2 : 6,82 ; O^4 : 6,95

pour la chaleur spécifique à pression constante (laquelle l'emporte de 2 unités sur la chaleur spécifique à volume constant). L'azote et l'oxyde de carbone sont intermédiaires, d'après Regnault, aussi bien que d'après nos mesures de pression. Rappelons encore que les écarts des lois de compressibilité des gaz dont nous parlons s'accordent avec ceux des chaleurs spécifiques. C'est cette concordance entre les indications de toute nature qui nous a engagés à signaler un semblable écart des chaleurs spécifiques; mais il est trop petit pour y insister davantage.

Sans nous arrêter à ces petites diversités, nous pouvons rappeler que MM. Mallard et Le Châtelier, en partant d'un procédé de mesure très différent des pressions, ont été conduits à évaluer la chaleur spécifique des mêmes éléments entre 0° et 2000°, d'abord à 7,51 et depuis, dans leur rédaction la plus récente, à 6,0; chiffres voisins après tout des nôtres et qui accusent pareillement la variation des chaleurs spécifiques des éléments vers les hautes températures. Vers 2800°, ces auteurs donnent aujourd'hui 6,9 par expérience [1] et ils proposent la formule empirique

$$C = 4,8 + 0,0006t.$$

laquelle fournit à 2800°

$$C = 6,5.$$

Nous arrivons, de notre côté, vers 2800° à

$$C = 6,7.$$

Au delà, la loi d'accroissement de ces auteurs est moins rapide que la nôtre; mais il convient d'observer que leur formule résulte d'une extrapolation, leurs expériences n'ayant pas dépassé cette limite, tandis que nous avons été jusque vers 4000°.

Quoi qu'il en soit, tous les chiffres obtenus, soit par

---

[1] *Recherches*, etc., p. 259.

nous, soit par MM. Mallard et Le Châtelier, sont supérieurs à la chaleur spécifique (à volume constant) des mêmes gaz vers 0°, soit 4,8. D'après nos résultats, la chaleur spécifique moyenne des gaz simples doublerait à peu près, en passant de 0° à 4500°.

Nous avons supposé ici l'accroissement proportionnel aux températures entre 2800° et 4400°, pour simplifier et pour éviter de recourir à une formule plus compliquée. Notre formule indique d'ailleurs une chaleur spécifique égale à 4,8 vers 1600°.

On peut interpréter ce dernier résultat de deux manières : ou bien admettre que la chaleur spécifique des éléments demeure constante jusque vers 1600°, et qu'elle commence alors à varier proportionnellement à la température, en vertu d'un travail moléculaire intérieur tout particulier, et sur lequel nous reviendrons ;

Ou bien admettre que la variation a lieu à toute température, ce qui est plus probable. Elle serait si faible de 0° à 200° qu'elle a échappé aux observateurs ; tout en devenant de plus en plus marquée vers les hautes températures. Dans ce cas, il conviendrait de remplacer notre formule par une autre, de forme asymptotique vers les basses températures.

Les données de cette dernière évaluation faisant défaut, nous nous contenterons de faire varier les chaleurs spécifiques moyennes des éléments à partir de 1600° et d'après la formule empirique

$$4,75 + 0,0016(t - 1600).$$

Ce sont là des chaleurs spécifiques moyennes ; mais elles donnent une idée moins claire des phénomènes que l'expression des chaleurs spécifiques élémentaires.

Évaluons en effet la chaleur spécifique élémentaire, $\frac{dQ}{dt}$; c'est-à-dire la quantité de chaleur véritable absorbée pour chaque variation de température de 1° (du thermomètre à air). Nous la calculerons seulement à partir de 1600°,

ainsi qu'il a été expliqué. Elle répond à la formule

$$4,75 + 0,0032(t - 1600);$$

ce qui donne :

A 2000° : 6,1;

A 3000° : 9,3 :

A 4000 : 12,5 :

A 5000 : 15,7.

Vers 4500°, c'est-à-dire jusqu'à la limite atteinte par les expériences, on aurait : 14,1.

La chaleur spécifique élémentaire des gaz simples proprement dits, tels que l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, serait donc triplée à 4500°; nous reviendrons sur l'interprétation mécanique de ces phénomènes.

Il est un autre groupe d'éléments et de gaz composés, rapprochés entre eux par la valeur de leurs chaleurs spécifiques, mais différents à cet égard des précédents, et qu'il convient d'envisager maintenant.

Regnault a reconnu, en effet, que le chlore, le brome et l'iode ont, vers la température ordinaire, des chaleurs spécifiques moléculaires notablement supérieures à celles des autres éléments : soit 8,6 pour Cl^2 à pression constante, au lieu de 6,8; c'est-à-dire 6,6 au lieu de 4,8 à volume constant (le chlore ayant sensiblement la même loi de dilatation que les autres gaz, entre 0° et 200°, ainsi qu'il résulte des déterminations de sa densité). Ces valeurs sont à peu près les mêmes pour les trois éléments halogènes. En outre, circonstance singulière, ils ne diffèrent guère des chaleurs spécifiques moléculaires des gaz composés formés avec contraction d'un tiers, tel que la vapeur d'eau, le protoxyde d'azote, l'acide carbonique.

Pour calculer la chaleur spécifique du chlore à une haute température, on peut recourir à l'emploi des mélanges explosifs. En effet, MM. Mallard et Le Châtelier ont donné

diverses déterminations relatives à la formation du gaz chlorhydrique en présence d'un excès de ses composants, tels que le chlore et l'hydrogène. Par exemple, ils ont opéré sur les mélanges suivants :

	Pression trouvée (1).
$H + Cl + 2H$	$7^{atm},0$
$H + Cl + \frac{2}{3}Cl$	$7^{atm},1$

Ces pressions, observées dans des conditions comparatives, sont sensiblement les mêmes : d'où il suit que l'influence du poids $\frac{2}{3}$ Cl est sensiblement pareille à celle du poids 2H (2).

Il en résulte que la chaleur spécifique moyenne du chlore (à volume constant) serait triple à peu près de celle de l'hydrogène vers 1800°; celle-ci étant égale à 5,1, celle-là devra être 15,3 environ. Elle aura donc augmenté bien plus rapidement que celle des autres éléments, et même elle se sera accrue dans une proportion comparable à celles de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote, auxquelles elle était déjà à peu près égale entre 0° et 200°, d'après les mesures de Regnault et de E. Wiedemann. Ce rapprochement est fort digne d'intérêt. En effet, vers 1800° nous montrerons bientôt que la chaleur spécifique de l'acide carbonique est à peu près égale à 18; c'est-à-dire qu'elle demeure encore voisine de celle du chlore.

Le rapprochement entre le chlore et les gaz composés formés avec condensation se poursuit donc dans l'étude de la variation des chaleurs spécifiques, aussi bien que dans

---

(1) Ces nombres devraient être accrus tous deux d'un neuvième environ, pour devenir comparables à nos propres déterminations : ce qui conduirait aux températures 1856° et 1884°.

(2) A la vérité, $\frac{2}{3}$Cl, mesurés à la température ordinaire, occuperaient vers 1800° le même volume que H (c'est-à-dire exerceraient la même pression, à volume constant) d'après V. Meyer. Mais ce changement n'altère que d'un quinzième la pression totale; ce qui modifie à peine nos évaluations.

celle des densités. Le chlore se comporte vis-à-vis de l'oxygène comme le ferait l'ozone, si ce dernier était stable et formé avec dégagement de chaleur.

Pour déduire les conséquences diverses qui résultent de ces évaluations relatives au chlore, il conviendrait d'avoir des données plus nombreuses et plus précises. Cependant, pour montrer tout l'intérêt de ces déductions, nous signalerons la variation de la chaleur de formation du gaz chlorhydrique, laquelle croîtrait avec la température jusqu'à surpasser celle de la vapeur d'eau vers le rouge blanc, tandis qu'elle lui est inférieure au rouge sombre.

SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES DE L'EAU ET DE L'ACIDE CARBONIQUE A DE TRÈS HAUTES TEMPÉRATURES;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Les expériences que nous avons publiées sur les mélanges gazeux détonants nous ont permis d'évaluer les valeurs probables des chaleurs spécifiques totales des systèmes résultant de la combustion à diverses températures, comprises entre 1800° et 4500°, ces températures étant celles d'un thermomètre défini par les lois ordinaires des gaz. On peut aller plus loin. En effet, les systèmes sur lesquels nous avons opéré étant formés de vapeur d'eau et d'acide carbonique, purs ou mêlés d'azote, il suffit de connaître la chaleur spécifique de ce dernier gaz, telle que nous l'avons calculée dans ce Recueil (p. 69), pour tirer de nos données les chaleurs spécifiques de l'eau et de l'acide carbonique, ou plutôt des valeurs probables assez approchées. Nous parlons ici des chaleurs spécifiques apparentes, qui comprennent la chaleur absorbée à la fois par l'échauffe-

ment du gaz composé, par celui de ses éléments en partie séparés dans la période de dissociation, et par sa dissociation même. Cette dernière sera discutée séparément. Observons, enfin, qu'il s'agit de chaleurs spécifiques à volume constant, sous des densités faibles, et que ces chaleurs spécifiques ont été démontrées par nous indépendantes de la densité, c'est-à-dire de la pression finale du système ramené à 0°.

I. — Vapeur d'eau.

Pour calculer les résultats relatifs à la vapeur d'eau, il suffit de retrancher des nombres C de la page 62 la chaleur spécifique moléculaire de l'azote, calculée d'après la formule

$$4,75 + 0,0016(T - 1600).$$

On obtient ainsi le Tableau suivant :

	Mélange.	T.	Chaleur spécifique totale.	Chaleur spécifique de l'azote.	Chaleur spécifique moléculaire moyenne de H^2O^2 entre 0° et T.
(1)	$H^2 + O^2$	3240°	18,12	»	18,12
(7)	$H^2 + O^2 + \frac{1}{2}Az$.....	2860	20,52	1,69	18,83
(8)	$H^2 + O^2 + Az^2$	2543	23,08	6,26	16,82
(9)	$H^2 + O^2 + 2Az^2$	2180	26,93	11,36	15,57
(10)	$H^2 + O^2 + 3Az^2$	1798	32,05	15,21	16,84*
(11)	$H^2 + Az^2O^2$.....	3133	25,09	7,20	17,89
(12)	$H^2 + Az^2O^2 + Az^2$..	2601	30,60	12,70	17,90

La concordance des nombres relatifs à la vapeur d'eau, observés pour une même température, mais avec deux systèmes et deux densités différentes, tels que (1) comparé à (11), et (8) comparé à (12), est aussi grande qu'on pouvait l'espérer dans de telles mesures.

MM. Mallard et Le Châtelier ont évalué cette même chaleur spécifique à 16,6 pour 3350°, en supposant la dis-

sociation nulle à cette température [1], résultat qui concorde suffisamment avec les nôtres.

Le nombre même obtenu en présence d'un grand excès de gaz inerte (10) ne s'éloigne pas beaucoup des autres: cependant nous l'avons marqué d'un astérisque et écarté de nos calculs, parce qu'il répond à une combustion douze fois aussi lente que le premier, d'après nos mesures (p. 44).

On voit que la chaleur spécifique moyenne de la vapeur d'eau, à volume constant, s'accroît avec la température; assez lentement d'ailleurs, et conformément à la formule empirique

$$16,2 + 0,0019(T - 2000).$$

Rappelons que la chaleur spécifique moyenne de la vapeur d'eau entre 130° et 230° peut être évaluée à 6,65 (à volume constant). Elle serait donc plus que doublée vers 2000°, triplée à 4000°.

La chaleur spécifique élémentaire, c'est-à-dire le rapport $\frac{dQ}{dT}$, sera

Vers 2000°	16,2
Vers 3000	20,0
Vers 3500	21,9
Vers 4000	23,8

Comparons la chaleur spécifique élémentaire de la vapeur d'eau avec celle de ses éléments. On a :

	Pour l'eau.	Pour les éléments.
Vers 2000°	16,2	9,2; l'excès = 7,0
Vers 4000°	23,8	18,7; l'excès = 5,1

Cet excès représente un double travail, savoir le travail de désagrégation moléculaire du gaz composé, sans

[1] Ouvrage déjà cité, p. 278.

changement dans sa composition chimique, et le travail même de dissociation, c'est-à-dire de décomposition proprement dite. En raison de cette dernière circonstance, l'excès indiqué semble décroître, à mesure que la dissociation augmente; la proportion réelle de vapeur d'eau présente dans le système étant moindre à 4000° qu'à 2000°.

Le travail de désagrégation moléculaire qui précède la décomposition mérite une attention toute particulière. Il se manifeste dès 200° avec l'acide carbonique (*Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 337), et il se produit aussi bien avec ce gaz, qui est formé avec dégagement de chaleur, qu'avec le protoxyde d'azote, formé au contraire avec absorption de chaleur : opposition propre à montrer qu'il ne s'agit pas ici d'une dissociation commençante; car la décomposition du protoxyde d'azote n'est pas réversible pendant le refroidissement. Ce travail répond à un accroissement d'énergie potentielle, accroissement attribuable à deux causes; à savoir :

Le changement du nombre des molécules, sans décomposition d'ailleurs, comme on le suppose pour le chlore;

Ou bien aussi l'écartement intérieur des parties constitutives de chacune des molécules chimiques, écartement produit par la vitesse croissante des rotations et des vibrations. Il rappelle la dislocation intérieure et l'écartement des molécules physiques qui précèdent la rupture d'un fil, soumis à des efforts de traction croissante. On peut aussi le rapprocher de certains effets de polarisation, qui précèdent l'électrolyse proprement dite.

La chaleur de formation de l'eau diminue sans cesse, par suite de ce double travail de désagrégation moléculaire sans décomposition, et de dissociation proprement dite. Précisons par des chiffres ces variations, qui sont fort importantes en raison de leurs conséquences dans la Mécanique chimique.

Vers 2000°, la diminution éprouvée par la chaleur de formation de l'eau serait de 8400^{cal};

Vers 3000° : 15,200;

Vers 4000° : 21,600.

Par suite, la chaleur de formation de l'eau, égale à 58700^{cal} vers 0°, se réduira :

Vers 2000°, à 50600^{cal};

Vers 3700°, à 43500;

Vers 4000°, à 37100;

C'est-à-dire qu'elle diminuera d'un tiers.

Cette diminution est fort importante dans la prévision des réactions exercées par l'hydrogène. Elle montre, par exemple, que vers 2000° la combinaison de 1^{gr} d'hydrogène avec 8^{gr} d'oxygène dégage seulement 25300^{cal}; tandis que l'union du même poids d'hydrogène avec le chlore dégagerait environ 26000^{cal}. Les deux quantités deviendraient donc égales vers 2000° environ; au-dessus de cette température, l'affinité du chlore pour l'hydrogène surpasserait celle de l'oxygène.

Essayons d'aller plus loin. Dans les calculs qui ont servi à établir les valeurs précédentes, la dissociation a été évaluée beaucoup trop haut; car, d'après les faits connus, et spécialement d'après les courbes de refroidissement de MM. Mallard et Le Châtelier (*Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 173; *Recherches*, etc., p. 274), elle est encore très faible vers 2000° ou 3000°.

Observons encore que les limites de dissociation ont été évaluées ici en admettant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac pour le gaz composé et pour ses composants. Mais si l'accroissement de pression (à volume constant), ou la dilatation (à pression constante), était plus rapide, ce qui arrive pour le chlore, dont la chaleur spécifique est en outre à peu près la même que celle de l'acide carbonique; dans ce cas, dis-je, la dissociation ne pourrait plus être distinguée par de tels calculs de la désagrégation sans décomposition. En

tout cas, cette hypothèse restreindrait encore la dissociation au-dessous des limites fournies par les mêmes calculs. De même pour l'acide carbonique.

La discussion des chaleurs spécifiques confirme ces inductions.

En effet, on obtiendra des valeurs trop faibles des chaleurs spécifiques, en admettant qu'il n'y ait pas dissociation. Telles sont les valeurs c_1 de la page 62. On en tire, pour $H^2 + O^2$,

A 3742°.....	15,69
3219.....	16,40
2712.....	14,14
2258.....	14,42
1844.....	16,38*
3436.....	15,51
2751.....	15,76

Le nombre obtenu vers 1844°, en présence de $3\,Az^2$, est probablement trop fort et doit être écarté, comme il a déjà été dit (p. 76), à cause de la grande lenteur de la combustion.

En tout cas, ces valeurs sont inférieures de 2,6 au plus aux précédentes ; en moyenne, de 2,2 : ce qui montre combien sont resserrées les limites probables entre lesquelles les valeurs des chaleurs spécifiques tendent à être ramenées par nos expériences et par nos raisonnements.

Il y a plus : l'écart entre ces nombres et les précédents donne une première idée et une limite maximum pour la chaleur absorbée par la dissociation proprement dite. Celle-ci absorberait donc moins de 4400^{cal} jusqu'à 2000° ; chiffre voisin du douzième de la chaleur totale de combinaison à cette température, et quantité relativement faible : ce qui concorde avec la marche des courbes de refroidissement.

Vers 3000°, la dissociation absorberait au plus 6600^{cal}, à peu près le septième de la chaleur dégagée par la combinaison : tandis que la désagrégation moléculaire sans

décomposition (p. 77) absorberait au moins 8600^{cal}: chiffre supérieur à la dissociation, et égal au cinquième de la chaleur de combinaison à cette températ.

Ces évaluations ne peuvent être présentées que sous toutes réserves. Elles nous ont paru cependant de quelque intérêt, comme donnant une première notion sur des phénomènes jusqu'ici extrêmement obscurs.

Venons maintenant à l'acide carbonique.

II. — Acide carbonique.

D'après les valeurs moyennes de la page 63, on peut obtenir la chaleur spécifique de l'acide carbonique à diverses températures comprises entre 1800° et 3300°; il suffit de retrancher des nombres obtenus la chaleur spécifique de l'azote, aux mêmes températures.

	Mélange.	Température.	Chaleur spécifique totale.	Chaleur spécifique de l'azote.	Chaleur spécifique de l'acide carbonique C^2O^4.
(13)	$C^2O^2 + O^2$	3334° *	20,40	»	20,40
(14)	$C^2O^2 + O^2 + Az$..	2840	24,02	3,36	20,66
(15)	$C^2O^2 + O^2 + Az^2$.	2548	26,69	6,27	20,42
(16)	$C^2O^2 + O^2 + Az^5$.	1807	37,47	12,67	24,80 *

Le dernier chiffre doit être écarté, à cause de la lenteur extrême de la combustion. Les autres donnent la valeur moyenne 20,5 pour la chaleur spécifique entre 0° et 2900° (thermomètre défini par les lois ordinaires des gaz).

On peut aller plus loin, à l'aide des données fournies par les combustions du cyanogène (p. 64). Trois données de cet ordre peuvent être particulièrement invoquées, comme répondant à des combustions suffisamment rapides (p. 42 et 45) :

(29)	$C^4Az^2 + O^8$.....	4862°	$54,00 - 10,00 = 22,0 \times 2$
(30)	$C^4Az^2 + O^8 + Az^2$...	4082	$64,31 - 17,50 = 23,4 \times 2$
(40)	$C^4Az^2 + 4\,Az^2O^2$....	3972	$86,71 - 42,70 = 22,0 \times 2$

On tire de là la chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique à volume constant, soit 22,5 entre 0° et 4300°.

L'ensemble de ces résultats peut être représenté par la formule empirique que voici :

$$19,1 + 0,0015(t - 2000).$$

On en tire encore la chaleur spécifique élémentaire de l'acide carbonique aux diverses températures, soit :

Vers 2000° : 19,1;

Vers 3000° : 22,1;

Vers 4000° : 25,1.

La chaleur spécifique de l'acide carbonique varie donc avec la température.

Cette variation est conforme d'ailleurs aux observations de Regnault et de E. Wiedemann, faites entre 0° et 200°, lesquelles se représentent par la formule

$$6,4 + 0,0106t \text{ (réduites à volume constant).}$$

Cette formule donnerait même un accroissement plus rapide que la nôtre; mais il est clair qu'elle n'est pas applicable à une limite aussi haute.

Ainsi la chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique (à volume constant) devient plus que triple, de 0° à 4300°, et la chaleur spécifique élémentaire du même gaz devient quadruple.

Ces variations sont à peu près les mêmes que celles de la vapeur d'eau, les valeurs numériques étant en outre presque égales pour les deux gaz à toute température. MM. Mallard et Le Châtelier ont aussi signalé ce rapprochement des deux gaz, quoique avec des valeurs plus faibles que les nôtres.

On peut trouver une nouvelle confirmation de ce rapprochement dans l'étude des carbures d'hydrogène; la chaleur spécifique des produits de combustion étant alors

une moyenne entre celles de l'eau et de l'acide carbonique. Malheureusement les résultats sont moins certains ici; parce que le maximum de pression observée ne résulte pas de la superposition exacte des deux maxima, à cause de la vitesse inégale de combustion du carbone et de l'hydrogène : nous avons établi ce fait par nos expériences (p. 47). Cependant les écarts ne sont pas très grands. Vers 3000° à 4000°, par exemple, on trouve les valeurs moyennes : 25 avec C^4H^2; 23,5 avec C^4H^4; 19,5 avec C^2H^4, etc. Ceci peut donc être regardé comme une vérification approchée, au moins pour l'ordre de grandeur de nos évaluations. Mais les chiffres calculés avec les gaz hydrogène et oxyde de carbone, pris individuellement, sont plus sûrs.

Il résulte de ces données que la chaleur de formation de l'acide carbonique par l'oxyde de carbone diminue avec la température, à partir de 200°. Ce fait a déjà été établi ailleurs (*Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 335); mais les données présentes permettent d'évaluer la diminution avec plus de certitude. Vers 3000° la chaleur de formation de l'acide carbonique serait réduite de $68\,000^{cal}$ à $37\,000^{cal}$, c'est-à-dire à peu près à moitié, précisément comme celle de l'eau.

Vers 4500°, elle tomberait à $28\,000^{cal}$.

On voit combien les données qui règlent la statique chimique changent à de hautes températures.

Essayons maintenant d'analyser cette diminution, en distinguant la désagrégation moléculaire sans décomposition et la dissociation. Nous avons (p. 63) donné plus haut les valeurs c_1 répondant à une limite inférieure des chaleurs spécifiques, évaluées sans dissociation. On en tire, pour les chaleurs spécifiques du système $C^2O^2 + O^2$,

A 2741°	18,24
3127	18,15
3872	17,56

ce qui ferait en moyenne 18,0 vers 3200° pour une valeur extrême, laquelle doit être mise en regard de la valeur probable obtenue plus haut, soit 20,5 vers 2900°.

On a encore, d'après les chiffres de la page 64, les limites inférieures que voici :

Vers 4149° : 17,42 ;
Vers 4566° : 19,24 ;
Vers 5453° : 18,61 ;

ce qui ferait en moyenne : 18,4 vers 4700°.

Cette valeur extrême doit être encore rapprochée de la valeur probable obtenue plus haut, soit 22,5 vers 4300°.

D'après ces nombres, l'écart des deux ordres d'évaluations calculées, l'une dans l'hypothèse d'une dissociation nulle, l'autre sans introduire cette hypothèse, est compris entre 2,5 et 4,1 sur 20 à 22 : ce qui montre de nouveau entre quelles étroites limites les valeurs probables des chaleurs spécifiques peuvent être resserrées.

On obtient d'ailleurs par là une valeur maxima supérieure à la quantité de chaleur absorbée par la dissociation. Celle-ci absorberait dès lors au plus 7500^{cal} jusqu'à 3000°, c'est-à-dire au plus le cinquième de la chaleur totale de combinaison à cette température (37000^{cal} environ). La désagrégation moléculaire, qui se produit indépendamment de toute dissociation et telle qu'elle est établie par la variation des chaleurs spécifiques (*voir* p. 77) absorbe au moins trois fois autant (23500^{cal}).

Vers 4500°, la chaleur de combinaison serait environ de 28000^{cal} et la dissociation absorberait au plus 18000^{cal}, c'est-à-dire au plus les deux tiers de la chaleur de combustion ; tandis que la désagrégation moléculaire absorberait au moins 22000^{cal}. Ces évaluations sont données sous toutes réserves et surtout afin de fixer les idées.

Comparons encore entre elles les chaleurs de formation de l'eau gazeuse et de l'acide carbonique, toujours à volume constant. Vers 0°, elles sont presque égales : 58700^{cal}

et 68 000^{cal}. Mais leur rapport décroît avec la température; car il devient celui de 26000^{cal} à 38000^{cal} vers 3000°. La chaleur de combustion de l'oxyde de carbone doit d'ailleurs être regardée comme tout au plus égale à celle du carbone gazeux formant de l'oxyde de carbone, d'après les inductions développées par l'un de nous il y a seize ans, lesquelles ont été reproduites depuis par divers observateurs et théoriciens. On comprend dès lors qu'à une très haute température le carbone tende à décomposer entièrement la vapeur d'eau.

L'expérience confirme cette induction. C'est ainsi que, dans l'explosion de l'azotate de diazobenzol, tout l'oxygène se retrouve sous forme d'oxyde de carbone, sans qu'il y ait formation, même partielle, de vapeur d'eau (*Force des matières explosives*, t. II, p. 39). L'état de combinaison réalisable à très haute température subsiste dans ce cas et il peut être constaté, à cause de la brusquerie du refroidissement.

SUR L'ÉCHELLE DES TEMPÉRATURES ET SUR LES POIDS MOLÉCULAIRES;

PAR M. BERTHELOT.

En général, les températures sont définies par les dilatations d'un volume d'air déterminé et elles sont réputées proportionnelles à ces dilatations, comptées à partir de zéro; ou, ce qui revient au même, depuis —273°. Les dilatations des gaz simples et composés étant sensiblement les mêmes, sous de faibles densités, il en résulte la même identité approximative pour les températures indiquées par les divers thermomètres à gaz. Il en résulte encore que les rapports

entre les poids d'un même volume d'air et d'un gaz quelconque, pris dans les mêmes conditions physiques, sont à peu près indépendants de la température. Ces rapports, ou les nombres proportionnels désignés sous le nom de *poids moléculaires*, sont continuellement invoqués en Chimie.

Si on les suppose invariables pour toute température suffisamment élevée et pour toute densité suffisamment faible, on est conduit à transporter la constance des rapports entre les poids d'un même volume des divers gaz, jusqu'aux poids mêmes de chacune des dernières particules ou molécules de ces gaz, c'est-à-dire jusqu'au nombre de celles-ci : ce nombre ne changerait pas en général avec la température, lorsqu'on échauffe un gaz; du moins tant qu'il n'y a pas décomposition chimique. En simplifiant encore, on a imaginé que le nombre des molécules contenues dans un même volume était le même pour tous les gaz. C'est l'hypothèse célèbre d'Avogadro et d'Ampère.

A l'origine, les dernières particules physiques des gaz simples étaient identifiées avec leurs atomes chimiques; mais l'expérience a forcé les atomistes à écarter cette identité pour y substituer une hypothèse plus compliquée, d'après laquelle la molécule physique d'un gaz simple serait formée, tantôt de 1 atome (mercure, cadmium); tantôt de 2 atomes (hydrogène, azote, chlore); tantôt de 3 atomes (ozone); tantôt de 4 atomes (phosphore, arsenic): variabilité que la théorie n'avait pas prévue et qui s'impose aux partisans de l'hypothèse d'Avogadro, quelles que soient les conventions du langage. Je veux dire : dans la notation atomique moderne, où les relations de volume des gaz comparés à l'hydrogène sont simplifiées pour l'oxygène et le soufre, mais compliquées pour les métaux; aussi bien que dans la notation des équivalents, où les relations de volume, plus compliquées pour l'oxygène, sont au contraire simplifiées pour les métaux.

Quoi qu'il en soit, tout le système ne peut se soutenir que si les rapports entre les poids d'un même volume des divers gaz demeurent constants ; c'est-à-dire si les gaz suivent les mêmes lois de dilatation et de compressibilité. Autrement, rien n'autoriserait à supposer l'identité du nombre de molécules.

Observons, en outre, que l'identité du nombre des molécules de deux gaz à diverses températures n'implique pas que ce nombre demeure invariable : il s'expliquerait tout aussi bien par des variations semblables pour les deux gaz.

Cependant cette invariabilité acquerrait quelque vraisemblance, si le travail nécessaire pour produire un même accroissement de volume à pression constante, ou bien un même accroissement de pression à volume constant, était identique aux diverses températures ; c'est-à-dire si la chaleur spécifique des gaz était constante. Or tel est le cas pour l'air, d'après les expériences faites entre 0° et 200°.

Dès lors, l'échelle des températures définie par les variations de volume à pression constante du thermomètre à air (ou par ses variations de pression à volume constant) sera la même que l'échelle des températures définie par les quantités de chaleur absorbées : l'une et l'autre échelle étant d'ailleurs les mêmes pour les gaz simples qui possèdent la même chaleur spécifique sous le même volume.

C'est, en effet, ce qui se vérifie très approximativement pour l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, du moins tant qu'on opère entre 0° et 200°. Pour ces trois gaz élémentaires, la chaleur spécifique moléculaire est constante, et elle est la même soit à pression constante (6,8), soit à volume constant (4,8); la différence des deux expressions répondant sensiblement au travail extérieur employé pour la dilatation pendant un degré. Cette différence représente, dans

la théorie de Clausius, l'accroissement de la force vive de la translation des molécules des gaz, laquelle serait une fraction constante de l'accroissement de leur énergie totale. En tout cas, ce sont là les fondements expérimentaux de la théorie des gaz parfaits et de la théorie des poids moléculaires des gaz.

Mais l'exactitude de toute théorie, en Physique et en Chimie, est subordonnée à l'exactitude des données expérimentales dont elle a été déduite. Si un autre groupe de gaz venait à présenter une loi différente de dilatation, on ne serait plus autorisé à admettre qu'ils renferment le même nombre de molécules, sous le même volume : la conclusion contraire serait même plus vraisemblable.

Il y a plus : si les gaz simples, tels que l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, venaient à consommer des quantités de chaleur inégales, croissant, par exemple, pour une même variation de pression (à volume constant), ou de volume (à pression constante); ces gaz, dis-je, ne pourraient plus être réputés d'une manière nécessaire conserver un nombre de molécules invariable avec la température. Au contraire, la variation du nombre de leurs molécules prendrait une certaine vraisemblance.

Enfin, il pourra en être de même pour un gaz composé, tel que sa chaleur spécifique croisse avec la température, sans décomposition chimique : cet accroissement résultant d'une sorte de désagrégation moléculaire qui, d'une part, écarte les éléments constituants de la molécule composée, en en augmentant les vitesses de rotation et de vibration; et, d'autre part, multiplie le nombre des molécules, sans en séparer les éléments, et cela suivant un procédé pareil à celui que nous avons exposé tout à l'heure pour les gaz simples.

En réalité, les faits relatifs à l'ozone, gaz simple, au gaz hypoazotique, à l'acide acétique gazeux, gaz composés, fournissent des exemples incontestés de ce genre de désa-

grégation moléculaire ; lequel paraît exister non seulement pour ces trois gaz, mais même pour beaucoup d'autres, d'après l'étude que nous avons faite, et que nous allons rappeler, des chaleurs spécifiques des gaz simples et composés, à de très hautes températures.

Comparons, par exemple, les dilatations des gaz simples jusque vers 1600°. Les volumes occupés par des poids donnés de ces gaz étant supposés les mêmes à zéro, ils croîtront pareillement, c'est-à-dire qu'ils seront encore égaux entre eux pour le groupe qui renferme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote ; tandis qu'ils tendront à devenir une fois et demie aussi grands pour le groupe qui renferme le chlore et ses analogues, d'après M. V. Meyer. Il semble donc que le nombre de molécules du chlore, réputé égal vers zéro à celui des molécules de l'azote et de l'hydrogène, tende à devenir une fois et demie aussi considérable à 1600°, toujours sous le même volume.

Il en résulte encore que l'échelle des températures, définie par les dilatations du thermomètre à air, diffère de l'échelle définie par le thermomètre à chlore ou plutôt à iode : ce dernier marquerait 2400°, lorsque le thermomètre à air marquera 1600°. Il n'existe d'ailleurs aucune raison valable pour préférer les indications du thermomètre à air à celles du thermomètre à chlore, dans la définition des températures.

Ce n'est pas tout : nous avons établi que la chaleur spécifique des gaz simples, pris sous la densité qu'ils possèdent dans les conditions normales, croît avec la température : lentement à la vérité, mais suivant une progression qui devient très considérable à une haute température ; de façon à tripler, par exemple, vers 4500° pour l'azote, l'oxygène, l'hydrogène. Cette variation traduit une désagrégation moléculaire digne du plus haut intérêt. En effet, vers 4500°, pendant chaque intervalle de 1°, la chaleur consommée par le travail extérieur de dilatation, chaleur réputée répondre sensiblement à l'accroissement de la force

vive de translation des molécules, ne serait plus que la septième partie $\left(\frac{2,0}{14,1} = 0,14\right)$ de la chaleur consommée par l'accroissement total de l'énergie, tandis qu'elle en représente les $\frac{2}{5}$ vers zéro $\left(\frac{2,0}{4,8} = 0,42\right)$.

La fraction d'énergie employée en dilatation serait donc réduite au tiers de sa valeur initiale, par suite de l'accroissement progressif des forces vives de rotation et de vibration; et sans doute aussi à cause de la dislocation des molécules existant vers zéro, en particules plus simples vers 4500°. Quoi qu'on puisse penser sur ce dernier point, il paraît établi que la fraction d'énergie consommée par la translation des molécules des gaz simples, aussi bien que des gaz composés, diminue sans cesse, à mesure que la température s'élève : peut-être même tend-elle asymptotiquement vers une certaine limite, qu'elle ne saurait dépasser. Une même quantité de chaleur produit ainsi, à volume constant, un accroissement de pression de plus en plus petit; à peu près comme la tension d'un liquide vaporisé dans un espace voisin de son propre volume tend vers un accroissement asymptotique, quand la chaleur croît indéfiniment.

Le chlore donne lieu à des observations toutes pareilles, et la diminution de l'énergie des mouvements de translation de ce gaz est même plus rapide. Dès une température inférieure à 200°, cette fraction d'énergie ne représente guère que le tiers de l'énergie totale; vers 1800°, elle est réduite au cinquième. Si nous définissons l'échelle des températures par l'égalité des quantités de chaleur absorbées, nous trouverons que, le thermomètre à air marquant 200°, le thermomètre à chlore marquera seulement 155°. En outre, la différence croîtra avec la température, parce que la chaleur consommée par la désagrégation moléculaire du chlore croît pareillement.

Mais cette désagrégation existe aussi pour les autres

éléments. Si nous imaginons deux thermomètres à air, définis l'un par les dilatations (ou les accroissements de pression à volume constant), l'autre par les quantités de chaleur, ces deux thermomètres marcheront d'accord entre 0° et 200°; mais ils discorderont de plus en plus aux hautes températures : à tel point que le premier indiquant 4500°, le second marquera 8815°.

Une telle transformation des propriétés connues des gaz donne à réfléchir. Au milieu de ces changements incessants et progressifs des gaz réputés simples sous l'influence des hautes températures, que deviennent nos conventions et nos hypothèses atomiques sur le nombre des molécules, hypothèses construites seulement d'après les données observées au voisinage de la température ordinaire? La constitution des particules dernières de nos corps élémentaires pourra-t-elle désormais être ainsi simplifiée arbitrairement? En fait, l'étude approfondie des chaleurs spécifiques, invoquées naguère à l'appui de ces hypothèses, cette étude, dis-je, tend à établir que la chaleur, qui dissocie les molécules composées en leurs éléments, s'exerce pareillement pour désagréger les groupements, sans doute bien complexes, des particules qui constituent les matières mêmes appelées jusqu'ici élémentaires.

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS NITRÉS DES CRÉSYLOLS;

PAR MM E. NÖLTING ET E. DE SALIS.

INTRODUCTION.

MM. Williamson et Fairlie [1], en introduisant le crésylol du goudron de houille dans de l'acide nitrique bien

[1] WILLIAMSON et FAIRLIE, *Annalen*, t. XCII, p. 319.

refroidi, observèrent la formation d'un homologue de l'acide picrique, d'un trinitrocrésylol

$$C^6H \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ OH \\ (AzO^2)^3 \end{array} \right.$$

dont ils préparèrent aussi le sel de potassium.

M. Duclos (1), en traitant une solution aqueuse de crésylol du goudron de bois par l'acide nitrique, obtint un dérivé mononitré; en nitrant une solution d'acide crésolsulfonique, un dérivé dinitré.

Les deux substances n'étaient évidemment pas pures, car il ne réussit point à les obtenir à l'état cristallisé. Par une nitration plus énergique, il tomba également sur le trinitrocrésylol de MM. Williamson et Fairlie, dont il décrivit en outre les sels d'ammoniaque et de plomb.

Le trinitrocrésylol fut considéré pendant un certain temps comme identique avec l'acide chrysamique (Kolbe) (2), jusqu'à ce que MM. Beilstein et Kellner (3), par une étude comparative, établirent la différence de ces deux substances; ces deux savants préparèrent, par réduction partielle du trinitrocrésylol, un dinitroamidocrésylol

$$C^6H \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ OH \\ (AzO^2)^2 \\ AzH^2 \end{array} \right.$$

doué de propriétés très caractéristiques. Un trinitrocrésylol, également identique avec le précédent, fut obtenu par MM. Liebermann et Van Dorp (4), à côté d'acide carbonique, en chauffant avec de l'eau à 180° l'acide nitro-

(1) Duclos, *Annalen*, t. CIX, p. 135.
(2) Kolbe, *Lehrbuch*, t. II, p. 145 (1re édition).
(3) Beilstein et Kellner, *Annalen*, t. 128, p. 164.
(4) Liebermann et van Dorp, *Berichte*, p. 655; 1871.

coccusique $C^8H^5N^3O^9$ de M. Warren de la Rue [1]; cet acide doit, d'après cette décomposition, être considéré comme un acide trinitrocrésotique

$$C^6 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CH^3 \\ (AzO^2)^3 \\ COOH \end{array} \right.$$

MM. Emmerling et Oppenheim [2] obtinrent le trinitrocrésylol en traitant l'acide oxyuvitique

$$C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ OH \\ (COOH)^2 \end{array} \right.$$

par l'acide nitrique. MM. Wurster et Riedel [3], en soumettant la nitrosodiméthylmétatoluidine

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ Az(CH^3)^2 & (3) \\ AzO & (6) \end{array} \right.$$

à l'action des alcalis, la transformèrent en un nitrosocrésylol $C^6H^3(CH^3)(OH)(AzO)$, qui, sous l'influence de l'acide nitrique, fournissait un trinitrocrésylol identique avec les précédents, à en juger d'après les points de fusion.

MM. Beilstein et Kreusler [4] obtinrent un dinitrocrésylol du point de fusion de 85°, non pas, ainsi que cela se trouve indiqué dans plusieurs publications (*Handwörterbuch* de Fehling, t. III, p. 1153 : *Berichte,* 1869, p. 206, et *Berichte,* 1881, p. 568), en traitant le xylène directement par l'acide nitrique, mais bien par transformation

---

(1) Warren de la Rue, *Annalen,* t. LXIV, p. 1.
(2) Emmerling et Oppenheim, *Berichte,* p. 326 et 1094; 1876.
(3) Wurster et Riedel, *Berichte,* p. 1799; 1879.
(4) Beilstein et Kreussler, *Annalen,* t. CXLIV, p. 183.

du diazodérivé de l'acide amidotoluique

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} \diagup CH^3 & (1) \\ - AzH^2 & (2) \\ \diagdown COOH & (5) \end{array} \right.$$

Ces savants préparèrent en effet, au moyen du xylène, un mononitrodérivé

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} \diagup CH^3 & (1) \\ - CH^3 & (5) \\ \diagdown AzO^2 & (2) \end{array} \right.$$

puis, par oxydation de celui-ci par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, un acide nitrotoluique, probablement

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} \diagup CH^3 & (1) \\ - COOH & (5) \\ \diagdown AzO^2 & (2) \end{array} \right.$$

Par réduction, transformation en dérivé diazoïque et ébullition avec l'eau, ils obtinrent un acide oxytoluique

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} \diagup CH^3 & (1) \\ - COOH & (5) \\ \diagdown OH & (2) \end{array} \right.$$

Pour purifier ce dernier, il fut transformé en sel ammoniacal, et précipité par l'acide nitrique; les eaux mères fournirent à l'évaporation du binitrocrésylol, qui dérive évidemment de l'orthocrésylol.

MM. Martius et Wichelhaus [1], en examinant un colorant qui se trouvait autrefois dans le commerce sous le nom de *jaune de Victoria*, trouvèrent qu'il contenait le sel alcalin d'un binitrocrésylol fusible à 109-110°, et dont les sels étaient colorés en jaune. Dans l'espoir d'arriver à en établir la constitution et la provenance, MM. Martius et Wichelhaus transformèrent la paratoluidine en un dérivé

---

[1] Wichelhaus et Martius, *Berichte*, p. 206; 1869.

diazoïque, et celui-ci, par l'ébullition avec l'eau, en un binitrocrésylol. Ce dernier différait complètement de celui obtenu avec le jaune Victoria; il fondait à 82° et ses sels étaient colorés en rouge. Quelques années plus tard, M. Wichelhaus (1) trouva qu'une matière colorante exposée, dans la section belge de l'exposition universelle de Vienne, sous le nom de *jaune d'or*, était le sel de ce même binitrocrésylol fusible à 82°.

Un autre produit commercial, le *substitut de safran*, se compose, d'après l'analyse de M. Picard (2), principalement du même binitrocrésylol formant des sels *rouges*, mais il contient en outre environ 15 pour 100 d'un isomère fusible à 86°, formant des sels *jaunes* et beaucoup plus solubles.

M. Paul Wagner (3), en soumettant à l'action des alcalis en excès la métanitroparacétoluide

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} \diagup\ CH^3 & (1) \\ -\ AzO^2 & (3) \\ \diagdown\ AzH(C^2H^3O) & (4) \end{array} \right.$$

formé par nitration de la paracétotoluide ou la nitrotoluide correspondante, obtient un mononitrocrésylol

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} \diagup\ CH^3 & (1) \\ -\ AzO^2 & (3) \\ \diagdown\ OH & (4) \end{array} \right.$$

fusible à 33°; en traitant de la même manière la dinitrotoluidine fusible à 166° et dérivée de la paratoluidine, il obtient un binitrocrésylol fusible à 84°.

MM. Armstrong et Thorpe (4), en traitant directement le paracrésylol, observent la formation d'un dérivé

(1) Wichelhaus, *Berichte*, p. 176; 1874.
(2) Picard, *Berichte*, p. 685; 1875.
(3) Paul Wagner, *Berichte*, p. 535 et 1269; 1874.
(4) Armstrong et Thorpe, *Jahresbericht*, p. 452; 1876.

mononitré et d'un dérivé dinitré identiques avec ceux de M. Wagner.

Au moyen du crésylol du goudron de houille, MM. Armstrong et Field (1) obtinrent deux binitrocrésylols; l'un fusible à 82°, donnant des sels rouges, était dérivé de l'acide α-oxycrésylsulfonique; l'autre dérivait de l'acide β-oxycrésylsulfonique, fondait à 85° et donnait des sels orangés. Ils obtinrent, enfin, encore un trinitrocrésylol identique avec celui décrit précédemment par MM. Williamson et Fairlie (2), Duclos (3), Beilstein et Kellner (4) et autres.

M. von Pechmann (5), en transformant l'acide paramidométacrésylsulfonique

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ -SO^3H & (3) \\ AzH^2 & (4) \end{array} \right.$$

en dérivé diazoïque et traitant ensuite par l'acide nitrique, obtint un binitroparacrésylol fusible à 82°. La constitution de ce dérivé a été établie par M. Friederici (6). En oxydant la binitroparatoluidine

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ AzH^2 & (4) \\ Az(O^2)^2 & (2) \end{array} \right.$$

transformé par M. Wagner (7) en binitrocrésylol, il obtient en effet l'acide chrysanisique

$$C^6H^2 \left\{ \begin{array}{ll} COOH & (1) \\ AzH^2 & (4) \\ AzO^2 & (3) \\ AzO^2 & (5) \end{array} \right.$$

---

(1) Armstrong et Field, *Berichte*, p. 1023; 1874.
(2) Duclos, *Annalen*, t. CIX, p. 135.
(3) Williamson et Fairlie, *Annalen*, t. XCII, p. 319.
(4) Beilstein et Kellner, *Annalen*, t. CXXVIII, p. 164.
(5) Von Pechmann, *Annalen*, t. CLXXIII, p. 205.
(6) Friederici, *Berichte*, p. 1975; 1878.
(7) Paul Wagner, *Berichte*, p. 535 et 1269; 1874.

dont la structure avait été fixée par les recherches de M. Salkowski ([1]). Quant aux autres dérivés nitrés, on n'en connaissait absolument pas la constitution, on ne savait même pas de quels crésylols ils dérivaient. Il était probable, il est vrai, que le trinitrocrésylol était un dérivé du métacrésylol, vu que l'acide oxyuvitique au moyen duquel on peut l'obtenir, fournit, par distillation avec la chaux, du métacrésylol; mais dans de telles réactions on observe souvent des transpositions moléculaires.

La question en était là quand nous entreprîmes, dans le courant de l'été de 1880, d'établir la constitution des divers nitrocrésylols. Les principaux résultats de notre travail ont été communiqués au fur et à mesure dans les séances du Comité de Chimie de la Société industrielle de Mulhouse et sont consignés dans ses procès-verbaux.

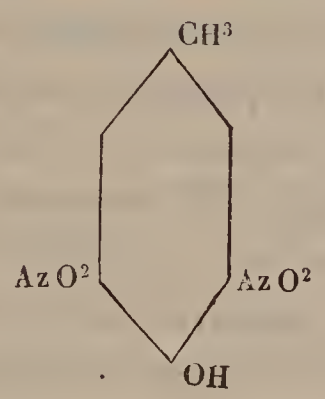
La pensée dominante de nos recherches était de prendre comme point de départ les crésylols ou les toluidines isomériques à l'état de pureté, de les transformer en dérivés nitrés, d'en établir la constitution et de les comparer avec les nitrocrésylols déjà connus. Depuis le début de notre travail, MM. Nevile et Winther ([2]), Hofmann et von Miller ([3]) et M. Stædel ([4]), en collaboration avec plusieurs de ses élèves, ont publié des études sur le même sujet, dont les résultats concordent avec les nôtres et les complètent sous certains rapports.

([1]) Salkowski, *Berichte*, p. 373; 1874.
([2]) Nevile et Winther, *Berichte*, p. 1946; 1880.
([3]) Hofmann et von Miller, *Berichte*, p. 567; 1881.
([4]) Stædel, *Berichte*, p. 898; 1881.

PREMIÈRE PARTIE.

DINITROCRÉSYLOLS.

On a, jusqu'à présent, décrit plusieurs binitrocrésylols isomériques; mais, pour l'un seulement, on connaît, ainsi que nous l'avons mentionné plus haut, la provenance et la constitution, c'est le dérivé binitré provenant de la paratoluidine ou du paracrésylol, qui a, d'après M. Friederici [1], la formule suivante :



Pour établir la constitution des deux autres, il fallait tout d'abord les préparer au moyen de crésylols ou de toluidines pures et de structure connue, puis établir la position des groupes AzO^2, vis-à-vis les uns des autres et vis-à-vis de l'hydroxyle.

Il s'agissait donc avant tout de trouver une réaction permettant de constater la position relative des groupes AzO^2. Pour le cas où les deux groupes AzO^2 d'un dérivé binitré se trouvent en méta, on pouvait s'attendre à obtenir, au moyen du dérivé diamidé correspondant, des matières colorantes de la classe des chrysoïdines et du brun de phénylène.

---

(1) Friederici, *Berichte*, p. 1975; 1878.

M. Witt [1] a démontré, en effet, que seules les diamines appartenant à la méta-série sont susceptibles de se combiner avec les dérivés diazoïques pour donner des chrysoïdines, et que seules elles se transforment sous l'influence de l'acide nitreux en colorants de la classe de la triamidoazobenzine ou brun de phénylène.

Ces deux réactions ont été étudiées exactement pour les dérivés diamidés des hydrocarbures, des acides carboxyliques et sulfoniques. Comme les éthers des phénols montrent dans toutes leurs transformations la plus complète analogie avec les hydrocarbures, il était à prévoir que leurs dérivés diamidés se comporteraient absolument comme les diamines simples. On pouvait donc s'attendre à obtenir une chrysoïdine au moyen du dinitroparacrésylol, dans lequel les deux groupes NO^2 se trouvent en méta l'un vis-à-vis de l'autre. Pour cela, il fallait transformer le dinitrocrésylol en éther, réduire celui-ci, et faire réagir sur la base ainsi obtenue le chlorure de diazobenzol ou un autre dérivé diazoïque.

Les expériences qui vont suivre ont confirmé nos prévisions, et ont démontré que les dérivés diamidés des éthers phénoliques montrent, en effet, toutes les réactions des dérivés correspondants des hydrocarbures.

Nous avons, en conséquence, à notre disposition des moyens très simples pour établir leur constitution.

DINITROPARACRÉSYLOL.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ AzO^2 & (3) \\ AzO^2 & (5) \\ OH & (4) \end{array}\right.$$

Nous avons obtenu ce dérivé au moyen de paratolui-

---

(1) Witt, *Berichte*, p. 654; 1877.

dine pure, d'après la méthode employée la première fois par MM. Martius et Wichelhaus ([28]) :

50^{gr} de paratoluidine (1^{mol}) sont dissous dans 110^{gr} d'acide nitrique à 1,33 (2^{mol}) et 500^{gr} d'eau.

Dans ce liquide, additionné d'une grande quantité de glace concassée (500^{gr} environ), on laisse couler une solution concentrée de 33^{gr} de nitrite de soude (1^{mol}).

En même temps on chauffe à l'ébullition, dans un grand ballon, 200^{cc} d'acide nitrique à 1,33, dans lequel on fait tomber peu à peu la solution de nitrate de diazotoluol en maintenant constamment l'ébullition. Il se produit une réaction très vive, accompagnée de dégagement d'azote et de vapeurs rouges, et bientôt le dinitrocrésylol se sépare sous la forme d'une huile orangée qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline. Il est bon de munir le ballon d'un refrigérant à reflux, car le dinitrocrésylol est un peu volatil avec les vapeurs d'eau.

Les cristaux sont filtrés, lavés avec un peu d'eau froide et recristallisés une fois, ou, si c'est nécessaire, deux fois dans l'alcool, avec addition d'un peu de noir animal. Ils ont alors le point de fusion de 84°, indiqué pour le dinitroparacrésylol. Le dinitroparacrésylol forme facilement des sels. Les combinaisons avec la potasse, la soude, l'argent cristallisent en magnifiques aiguilles rouges, longues de plusieurs centimètres, et présentent un reflet vert métallique.

Le sel de soude perd rapidement à l'air son eau de cristallisation et se transforme en une poudre orangée. Les sels alcalins et alcalinoterreux sont assez facilement solubles dans l'eau ; le sel d'argent l'est moins ; le sel de plomb est presque insoluble.

([1]) Wichelhaus et Martius, *Berichte*, p. 206 ; 1869.

ÉTHER ÉTHYLIQUE DU DINITROPARACRÉSYLOL.

$$C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ AzO^2 & (3) \\ AzO^3 & (5) \\ OC^2H^5 & (4) \end{cases}$$

Cet éther fut préparé en traitant des sels du dinitroparacrésylol par l'iodure ou le bromure d'éthyle. Dans les premiers essais, on chauffe en tube scellé pendant quelques heures à 110° le sel de potassium finement pulvérisé, du bromure d'éthyle et de l'alcool.

Au bout de six à dix heures, le contenu des tubes fut évaporé au bain-marie et le résidu extrait à la ligroïne. Celle ci dissout de préférence l'éther en laissant le dinitrocrésylol. La solution dans la ligroïne fut évaporée, et le résidu recristallisé à plusieurs reprises dans l'acide acétique cristallisable. On obtient de belles aiguilles en dissolvant à chaud dans l'acide acétique, additionnant d'eau jusqu'à ce que le liquide se trouble, chauffant de nouveau à l'ébullition pour rendre à la solution sa limpidité et laissant ensuite lentement refroidir.

Le rendement en éther d'après cette méthode est faible. On retrouve toujours au moins les $\frac{4}{5}$ du dinitrocrésylol inaltéré dans le résidu extrait à la ligroïne. En variant les conditions, on n'obtient pas de meilleurs résultats; si l'on prolonge trop la durée de l'opération, ou si l'on élève la température, le produit est souillé de corps résineux. La substitution du sel de plomb au sel de potassium ne donna pas de résultats plus favorables, mais on obtint de bons rendements avec le sel d'argent. Celui-ci fut préparé en précipitant une solution concentrée et chaude du sel ammoniacal par le nitrate d'argent, filtré et desséché et, après avoir été finement pulvérisé, suspendu dans l'alcool concentré. Si l'on ajoute alors du bromure d'éthyle, la réaction

a lieu immédiatement à froid et est terminée au bout de peu de temps. On filtre pour séparer du bromure d'argent, on évapore la solution alcoolique à sec et on fait cristalliser le résidu à plusieurs reprises dans l'acide acétique glacial. Il n'est pas cependant possible d'obtenir de cette façon un produit absolument pur. De nombreuses analyses donnèrent des chiffres intermédiaires entre ceux exigés par l'éther du dinitrocrésylol et le dinitrocrésylol libre. L'emploi de divers autres dissolvants ne mena pas davantage au but; l'éther restait toujours souillé de dinitrocrésylol. Voici enfin de quelle manière on peut l'obtenir à l'état de pureté parfaite. Après évaporation de l'alcool, le mélange fut dissous dans l'éther ordinaire et la solution agitée à plusieurs reprises avec du carbonate de soude très étendu, puis avec de l'eau. Le dinitrocrésylol passe dans le liquide aqueux à l'état de sel de sodium, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, tandis que l'éther dinitrocrésylique presque insoluble dans l'eau reste en solution dans l'éther. A l'évaporation, il se sépare de ce dissolvant en prismes courts et volumineux, durs et compacts, légèrement colorés en jaune et fondant à 73° C.

A l'analyse, on obtient les chiffres suivants :

	Matière employée.	Anhydride carbonique.	Eau.
I.....	$0^{gr},2238$	0,3930	0,0923
		Azote humide.	
II.....	$0^{gr},2030$	$23^{cc},3$ à 22° C. et 743^{mm}	
III.....	$0^{gr},2076$	23^{cc} à 18° C. et 744^{mm}	

	Théorie pour la formule $C^6H^2,CH^3,(AzO^2)^2OC^2H^5$.	Expériences I.	II.	III.
C^9.....	47,78	47,88	»	»
H^{10}.....	4,42	4,58	»	»
Az^2.....	12,39	»	12,76	12,51
O^5.....	35,41	»	»	»

A l'air et à la lumière, cet éther brunit légèrement par suite d'une décomposition superficielle. Nous n'avons cependant pas trouvé ce corps aussi sensible à la lumière que l'indique M. Gœbel (*Thèse inaugurale pour le Doctorat,* Tubingue, 1881), qui l'a obtenu en partant de l'éther du paracrésylol. L'éther du dinitroparacrésylol se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, l'acide acétique glacial. Les alcalis et même les carbonates alcalins à chaud le saponifient facilement avec formation d'alcool et de dinitrocrésylate alcalin. L'ammoniaque, ainsi que l'a démontré M. Staedel, le transforme en dinitroparatoluidine $C^6H^2CH^3(AzO^2)2AzH^2$, le groupe éthoxyle OC^2H^5 étant remplacé par l'amidogène AzH^2.

ÉTHER ÉTHYLIQUE DU DIAMIDOPARACRÉSYLOL.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ AzO^2 & (3) \\ AzO^2 & (5) \\ OC^2H^5 & (4) \end{array}\right.$$

La réduction de l'éther nitré s'effectue facilement au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Après précipitation de l'étain au moyen de l'hydrogène sulfuré, on obtient une solution limpide du chlorhydrate.

Nous n'avons pas réussi à isoler la base à l'état de liberté, car elle se décompose avec la plus grande facilité en donnant une matière brun noirâtre incristallisable. Même la solution du chlorhydrate brunit et se décompose partiellement si on l'évapore à l'air libre. On obtient le chlorhydrate parfaitement blanc et pur en évaporant rapidement jusqu'à consistance sirupeuse dans un courant d'hydrogène et laissant ensuite refroidir. Les cristaux sont filtrés à la pompe, lavés avec un peu d'alcool et d'éther ; ils sont alors complètement blancs et peuvent se conserver indéfiniment à l'abri de l'air.

L'analyse a montré qu'il s'était formé un dichlorhydrate.

Matière employée.	Chlorure d'argent.
$0^{gr},2618$	$0^{gr},3171$

	Théorie pour la formule $C^6H^2,CH^3O,C^2H^5(AzH^2HCl)^2$.	Expérience.
Cl	29,70	29,95

CHRYSOIDINE DE L'ÉTHER DIAMIDOPARACRÉSYLIQUE.

Le chlorhydrate de diamidoparacrésylol, additionné en solution aqueuse étendue et bien refroidie d'une solution de chlorure de diazobenzol en quantité théorique, forme facilement une chrysoïdine. Dès que le mélange a eu lieu, le liquide se colore en jaune rougeâtre, et, si après quelques minutes on ajoute du sel marin, le colorant se précipite sous forme de flocons brun rougeâtre, qui, filtrés, desséchés, forment une poudre microcristalline brune. Cette chrysoïdine est soluble dans l'eau et dans l'alcool avec coloration jaune brunâtre; avec l'anhydride acétique, elle donne un dérivé acétylé.

Sa formation a lieu d'après l'équation

$$\underbrace{C^6H^5Az=Az-Cl}_{\text{Chlorure de diazobenzol.}} + \underbrace{C^6H^2CH^3,OC^2H^5(AzH^2HCl)^2}_{\text{Chlorhydrate de l'éther diamidoparacrésylique.}}$$

$$= \underbrace{C^6H^5Az=Az-C^6H^2CH^3OC^2H^5(AzH^2)2HCl}_{\text{Chrysoïdine.}} + 2HCl.$$

Elle teint la soie, la laine et le coton en nuances jaune orangé qui se rapprochent de celle de la chrysoïdine ordinaire. Comme toutes les diamines dans lesquelles les groupes AzH^2 se trouvent l'un vis-à-vis de l'autre dans la position méta, le chlorhydrate de l'éther diamidocrésylique

donne avec le nitrite de soude une matière colorante brune de la classe du triamidoazobenzol ou brun de Bismarck.

Si on le chauffe avec du chlorhydrate de nitrosodiméthyaniline en solution acétique, il se forme une matière colorante bleue qui, par une ébullition plus prolongée, se transforme en une autre rouge violacé, appartenant à la classe des couleurs neutres. Nous trouvons donc encore une réaction que M. Wiss (1) a découverte pour les métadiamines, et qu'il a étudiée en particulier pour la métatoluylène-diamine, dans laquelle un H est remplacé par le groupe

$$OC^2H^5,$$

modification qui, en général, n'altère en rien les réactions caractéristiques d'un composé.

Il s'ensuit que la formation de chrysoïdine, de brun et de couleurs neutres peut servir à déterminer la constitution d'un éther diamidé.

Le dinitroparacrésylol décrit ci-dessus est, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, identique avec le jaune d'or de M. Wichelhaus (2), avec le principal constituant du substitut de safran, étudié par M. Picard (3), avec le dinitrocrésylol de MM. Armstrong et Field (4) (obtenu en nitrant l'acide α-oxycrésylsulfonique préparé au moyen du crésylol du goudron de houille), avec celui de M. von Pechmann (5) (dérivé de l'acide paramidocrésylsulfonique), avec celui de M. Paul Wagner (6) (dérivé de la dinitroparatoluidine), et enfin avec ceux que MM. Neville et Winther (7) préparèrent au moyen des acides paramidocrésylsulfonique et paroxycrésylsulfonique.

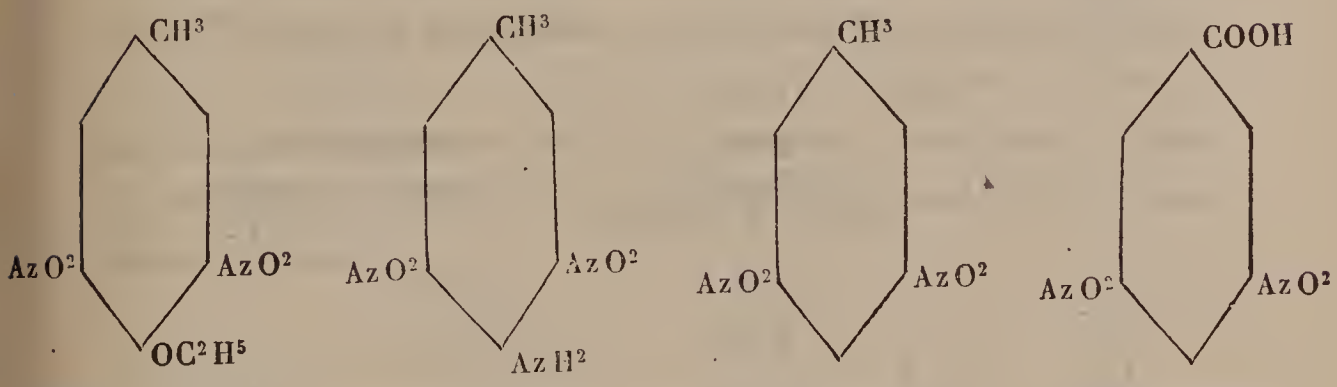
---

(1) Witt, *Berichte*, p. 931; 1879.
(2) Wichelhaus, *Berichte*, p. 176; 1874.
(3) Picard, *Berichte*, p. 685; 1875.
(4) Armstrong et Field, *Berichte*, p. 1023; 1874.
(5) Von Pechmann, *Annalen*, t. CLXXIII, p. 205.
(6) Paul Wagner, *Berichte*, p. 535 et 1269; 1874.
(7) Neville et Winther, *Berichte*, p. 1946; 1880.

L'éther dinitroparacrésylique a été obtenu par MM. Staedel et Goebel (1) en nitrant l'éther éthylparacrésylique $C^6H^4CH^3, OC^2H^5$; à côté de l'éther, il se formait toujours du dinitrocrésylol libre.

La constitution du dinitroparacrésylol fut confirmée par MM. Staedel et Goebel au moyen des transformations suivantes.

L'éther dinitrocrésylique, sous l'influence de l'ammoniaque, se transforme en dinitrotoluidine; celle-ci, par élimination du groupe AzH^2, donne un dinitrotoluol qui, par oxydation, fournit l'acide dinitrobenzoïque de M. Cahours (2) dont la constitution a été établie par MM. Wurster et Ambuhl (3). Les symboles suivants rendent compte de ces diverses réactions.



Ether dinitroparacrésylique. Dinitroparatoluidine. Dinitrotoluol symétrique. Acide dinitrobenzoïque

DINITRO-ORTHOCRÉSYLOL.

$$C^6H^2 \left\{ \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ AzO^2 & (3) \\ AzO^2 & (4) \end{array} \right.$$

a. Préparation au moyen de l'orthotoluidine.

La préparation du dinitro-orthocrésylol au moyen de l'orthotoluidine s'effectue exactement comme celle de son

(1) Stædel et Goebel, *Berichte*, p. 896; 1881.
(2) Cahours, *Annalen*, t. LXIX, p. 241.
(3) Wurster et Ambühl, *Berichte*, p. 213; 1874.

isomère dans la parasérie. Il suffit de remplacer dans les indications données plus haut la paratoluidine par l'orthotoluidine pour avoir le mode opératoire exact.

Le produit brut recristallisé deux fois dans l'alcool avec addition d'un peu de noir animal est parfaitement pur. Il forme des aiguilles jaune clair fusibles à 86°. M. Staedel [1], qui obtient le même dérivé à côté de son éther en traitant l'éther éthylorthoerésylique, indique un point de fusion de 84°.

Les analyses confirment la formule présumée.

	Matière employée.	Anhydride carbonique.	Eau.
I.....	$0^{gr},2268$	$0^{gr},3540$	0,0757
		Azote humide.	
II.....	$0^{gr},2072$	$25^{cc},2$ à 15 et 751^{mm}	

	Théorie pour la formule $C^6H^2CH^2(AzO^2)^2OH$.	Expériences. I.	Expériences. II.
C^7.....	42,42	42,56	»
H^6.....	3,03	3,70	»
Az^2.....	14,14	»	14,07
O^2.....	40,41	»	»

Le dinitro-orthocrésylol est peu soluble dans l'eau, très abondamment dans l'alcool, bouillant facilement dans l'alcool froid, l'éther, l'acétone, difficilement dans la ligroïne.

Une détermination de solubilité dans l'alcool froid démontra que ce liquide en dissout 13 parties à 15°; en effet, $13^{gr},078$ de solution saturée laissèrent, après évaporation, $1^{gr},416$ de dinitrocrésylol.

M. le professeur Lehmann a bien voulu étudier les propriétés microcristallographiques de ce corps. Il a comparé les dinitro-orthoerésylols obtenus d'après nos trois procédés

---

[1] STAEDEL, *Berichte*, p. 898; 1881.

différents et constaté une identité parfaite dans leurs réactions.

Le dinitroorthocrésylol forme des sels jaunes facilement solubles dans l'eau. Les sels du dinitroparacrésylol sont rouges et en général moins solubles. Nous en avons préparé un certain nombre, mais nous n'avons jamais soumis à l'analyse que les combinaisons avec le baryum et le potassium.

SEL DE BARYUM.

Le dinitrocrésylol, si on le fait bouillir avec de l'eau et du carbonate de baryum, chasse l'acide carbonique et se dissout avec une coloration jaune. On sépare par filtration du carbonate de baryum en excès et l'on évapore. Suivant qu'on laisse refroidir lentement la solution encore assez étendue et qu'on l'évapore fortement, on obtient des sels différents.

Dans le premier cas, il se forme de longues et fines aiguilles jaunes contenant 3^{mol} d'eau de cristallisation ; dans le second cas, de petites houppes qui sont anhydres et également jaunes.

ANALYSE DES AIGUILLES.

	Matière employée.	Perte de poids après douze heures à 105°-110°.
I.	$1^{gr},2109$	$0^{gr},1154$
II.	$1^{gr},0976$	$0^{gr},1039$

	Théorie pour la formule $[C^6H^2CH^3.(AzO^2)^2O]^2Ba + 3H^2O$.	Expériences. I.	Expériences. II.
H^2O	9,23	9,53	9,47

Le sel desséché à cette température était de couleur orangée. On y détermine le baryum en l'évaporant avec précaution avec de l'acide sulfurique, ou mieux on le dissout dans l'eau et l'on précipite le baryum.

	Matière employée.	Sulfate de baryum.
I.	$1^{gr},0995$	$0^{gr},4747$
II.	$0^{gr},9937$	$0^{gr},4285$

	Théorie pour la formule $[C^6H^2CH^3(AzO^2)^2O]Ba$.	Expériences. I.	Expériences. II.
Ba.	25,80	25,38	25,35

ANALYSE DES HOUPPES.

Chauffées pendant douze heures à 110°-115°, elles ne montraient pas de perte de poids ; elles ne contiennent donc pas d'eau de cristallisation. La détermination du baryum donna les mêmes résultats que pour les aiguilles.

	Matière employée.	Sulfate de baryum.
I.	$0^{gr},7244$	$0^{gr},3055$
II.	$0^{gr},6877$	$0^{gr},2963$

	Théorie pour la formule $[C^6H^2CH^3(AzO^2)^2O]^2Ba$.	Expériences. I.	Expériences. II.
Ba.	25,80	25,37	25,33

SEL DE POTASSIUM.

Ce sel s'obtient en dissolvant le dinitrocrésylol dans la quantité théorique de carbonate de potasse et évaporant jusqu'à cristallisation. Il forme des petites lamelles jaunes, facilement solubles dans l'eau, et ne contenant pas d'eau de cristallisation. M. Picard [1] avait trouvé 1^{mol} d'eau ; il avait sans doute opéré dans des conditions différentes.

L'analyse fut effectuée en dissolvant le sel dans l'eau, précipitant par l'acide chlorhydrique le dinitrocrésylol,

[1] Picard, *Berichte*, p. 685; 1875.

filtrant, évaporant à sec, calcinant très légèrement après addition d'une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique (pour éliminer les traces du crésylol passées dans la solution) et pesant le chlorure de potassium.

On ne peut pas calciner le sel directement avec l'acide sulfurique dans le creuset, vu que dans ces conditions il déflagre.

Matière employée.	Chlorure de potassium.
$0^{gr},3389$	$0^{gr},1113$

	Théorie pour la formule $C^6H^2CH^3(AzO^2)^2OK$.	Expérience.
Ka.....	16,52	16,16

b. Préparation au moyen de l'orthocrésylol.

Comme le paracrésylol sulfoconjugué et nitré ensuite fournit un dinitroparacrésylol identique avec celui dérivé de la paratoluidine, il était à supposer que l'orthocrésylol se comporterait de la même manière et se transformerait en orthodinitrocrésylol.

L'expérience a confirmé nos prévisions. L'orthocrésylol fut préparé au moyen de l'orthotoluidine par transformation en dérivé diazoïque et ébullition ultérieure avec l'eau.

Pour la préparation du dérivé nitré, on opère comme suit :

On dissout le crésylol dans une fois et demi son poids d'acide sulfurique à 66° B., et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé ne donne même avec beaucoup d'eau qu'un très léger trouble. La transformation en acide monosulfonique est alors complète. On verse 10 parties d'eau, on filtre et on ajoute un peu plus que la quantité d'acide nitrique à 1,36 nécessaire pour former un dérivé binitré (environ 2 à 2 $\frac{1}{2}$ fois le poids du

crésylol employé). A froid, il ne paraît pas y avoir réaction; mais elle commence dès que l'on chauffe et se termine rapidement à l'ébullition. Ici encore, il est bon de travailler dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, car le dinitrocrésylol est sensiblement volatil avec les vapeurs d'eau. Des vapeurs rouges abondantes se dégagent, et une huile jaune se sépare au fond du vase. Après quelques heures de refroidissement, elle se prend en un gâteau cristallin; on décante le liquide, on lave le résidu avec un peu d'eau froide, on dissout dans un carbonate alcalin, on précipite par l'acide chlorhydrique, et l'on fait cristalliser le précipité dans l'alcool. On obtient ainsi de belles aiguilles jaunes, fusibles à 86°, ayant la composition du dinitrocrésylol. L'examen microcristallographique, l'étude de ces diverses réactions et la comparaison des sels démontrent que ce dinitrocrésylol est identique avec celui obtenu au moyen de l'orthotoluidine.

L'analyse amena aux résultats suivants :

Matière employée.	Anhydride carbonique.	Eau.
$0^{gr},2245$	$0^{gr},3487$	$0^{gr},0606$
$0^{gr},2102$		

Azote humide.

$26^{cc},2$ à 16° et 743^{mm}

	Théorie pour la formule $C^6H^2CH^3OH(AzO^2)^2$.	Expériences. I.	Expériences. II.
C^7	42,42	42,36	»
H^6	3,03	2,99	»
N^2	14,14	»	14,19
O^5	40,41	»	»

Pour établir la constitution de ce dinitro-orthocrésylol, il fallait d'une part déterminer la position des groupes AzO^2 l'un vis-à-vis de l'autre, puis leur position vis-à-vis du méthyle et de l'hydroxyle.

Pour la première partie de la démonstration on pourrait utiliser les réactions des diamines en transformant le dinitrocrésylol en éther, réduisant et étudiant les propriétés de la base obtenue. Si celle-ci fournit une chrysoïdine et les autres dérivés caractéristiques des métadiamines, les groupes AzO^2 doivent se trouver en méta.

ÉTHER ÉTHYLIQUE DU DINITROCRÉSYLOL (ORTHO).

$$C^6H^2 \left\{ \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ OC^2H^5 & (2) \\ AzO^2 & (3) \\ AzO^2 & (5) \end{array} \right.$$

Cet éther se prépare absolument de la même manière que celui du dinitroparacrésylol, en traitant le sel d'argent, qui dans ce cas est jaune, en suspension dans l'alcool par le bromure d'éthyle. Pour obtenir un produit pur, il faut également agiter la solution éthérée avec du carbonate de soude étendu. Par évaporation de la solution éthérée, le dinitro-orthocrésylate d'éthyle se sépare toujours sous la forme d'une huile qui cristallise immédiatement si on la touche avec un objet pointu, un agitateur de verre, par exemple, ou si l'on y introduit une parcelle de la substance cristallisée.

L'isomère de la parasérie, au contraire, cristallise spontanément. Le point de fusion fut trouvé à 46° et ne changea pas par des cristallisations répétées.

M. Staedel [1] indique 51°.

L'analyse donna les chiffres suivants :

	Matière employée.	Anhydride carbonique.	Eau.
	gr	gr	gr
I.....	0,2054	0,3623	0,0893
II.....	0,2043		

[1] STAEDEL, *Berichte*, p. 898; 1881.

		Azote humide.
III....	0,1944	24,2 cc à 26° et 744 mm
		22 à 20 et 743

Théorie pour la formule $C^6H^2CH^3(AzO^2)^2OC^2H^5$.		Expériences. I.	II.	III.
C^9.....	47,78	48,09	»	»
H^{10}....	4,42	4,77	»	»
Az^2....	12,39	»	12,85	12,68
O^5.....	35,41	»	»	»

ÉTHER ÉTHYLIQUE DU DIAMIDO-ORTHOCRÉSYLOL.

$$C^6H^2\begin{cases} CH^3 & (1) \\ OC^2H^5 & (2) \\ AzH^2 & (3) \\ AzH^2 & (5) \end{cases}$$

Préparation comme pour son isomère. La base libre est extrêmement décomposable, mais le chlorhydrate s'obtient à l'état de pureté en évaporant rapidement sa solution dans un courant d'hydrogène sulfuré. Il forme des aiguilles blanches facilement solubles dans l'eau.

L'analyse démontre la formation d'un dichlorhydrate.

	Matière employée.	Chlorure d'argent.
I.....	$0^{gr},4652$	$0^{gr},5500$
II.....	$0^{gr},2238$	$0^{gr},2658$

Théorie pour la formule $C^6H^2CH^3OC^2H^5(AzH^2,HCl)^2$.		Expériences. I.	II.
Cl.....	29,70	29,24	29,31

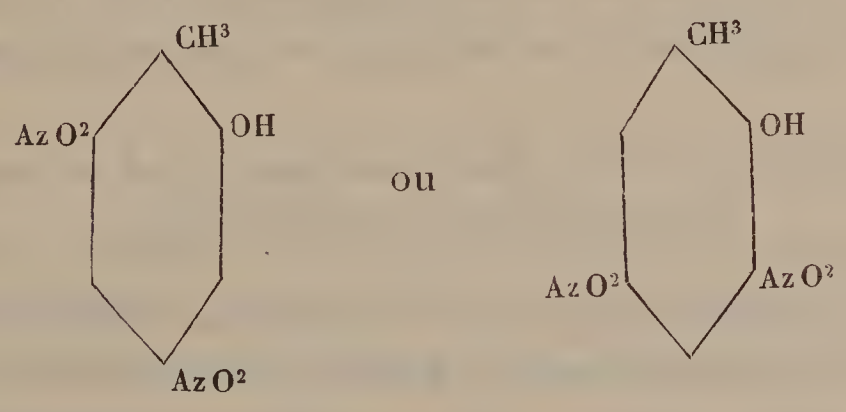
CHRYSOÏDINE AU MOYEN DE L'ÉTHER DIAMIDO-ORTHOCRÉSYLIQUE.

En ajoutant au chlorhydrate précédent en solution aqueuse étendue et refroidie une molécule de chlorure de diazobenzol, on obtient un liquide rouge jaunâtre, dont le

sel marin précipite la chrysoïdine sous forme de flocons brun rougeâtre. Desséché, il forme une poudre brun rougeâtre microcristalline, soluble en jaune orangé dans l'eau et dans l'alcool. Il teint la soie, la laine et le coton en nuances jaune orangé, mais tirant plus sur le brun que son isomère.

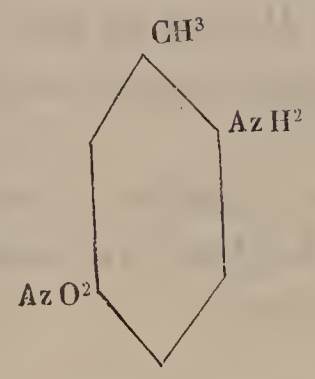
Avec l'acide nitreux, l'éther diamido-orthocrésylique donne un brun, avec le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline une couleur neutre.

Ces trois réactions démontrent que les deux groupes AzH^2 dans l'éther amidé, et par conséquent les groupes AzO^2 dans l'éther nitré et le dinitrocrésylol se trouvent l'un vis-à-vis de l'autre en méta. Deux formules de constitution sont donc seulement admissibles pour ce dernier :



Un des deux groupes AzO^2 doit se trouver en ortho ou en méta vis-à-vis du CH^3; dans le premier cas, l'autre est en para; dans le second cas, les deux sont vis-à-vis du CH^3 en méta. Pour établir la constitution du dinitrocrésylol sans équivoque, il suffit donc de déterminer la position de l'un des groupes AzO^2; celle du second en découle nécessairement. Un troisième mode de formation du dinitro-orthocrésylol a apporté la solution de cette question. Nous l'avons, en effet, obtenu au moyen de la métanitro-ortho-

toluidine de MM. Beilstein et Kuhlberg [1], dont la constitution est la suivante :



En y remplaçant AzH^2 par OH et introduisant simultanément un deuxième groupe AzO^2, nous avons obtenu le même dinitroorthocrésylol qu'avec l'ortholuidine et l'orthocrésylol. Comme dans cette nitrotoluidine, et par conséquent aussi dans le dinitrocrésylol qui en dérive, un des groupes AzO^2 est en méta par rapport au CH^3, l'autre doit se trouver également en méta vis-à-vis de ce groupe.

c. *Préparation du dinitro-orthocrésylol au moyen de la métanitro-orthotoluidine.*

La nitrotoluidine, préparée exactement d'après les indications de MM. Beilstein et Kuhlberg, fut triturée avec un excès d'acide nitrique dilué; on ajouta ensuite de l'eau, de la glace et du nitrite de sodium jusqu'à ce que toute la base fût passée en solution sous forme de nitrate de diazonitrotoluol. Le liquide fut versé ensuite dans de l'acide nitrique préalablement chauffé, et le tout maintenu à l'ébullition jusqu'à cessation du dégagement d'azote.

Après refroidissement, il se sépara une huile qui ne cristallisa pas. Elle fut séparée du liquide, lavée à l'eau froide et dissoute dans du carbonate de potasse. L'acide

---

[1] Beilstein et Kuhlberg, *Annalen*, t. CLVIII, p. 345.

chlorhydrique précipita de cette solution des flocons jaunes, cristallisés, souillés d'une matière résineuse. Pour purifier le produit, il fut cristallisé d'abord dans la ligroïne, qui le dissout difficilement, mais laisse la résine tout à fait insoluble, puis dans l'alcool. On obtient enfin les aiguilles fusibles à 85°, 86°, ayant la composition du dinitrocrésylol. L'examen microcristallographique, l'étude comparative des sels établirent l'identité avec le dinitro-orthocrésylol obtenu d'après les deux autres méthodes.

Analyse du dinitrocrésylol libre.

Matière employée.	Azote humide.
$0^{gr},2045$	$25^{cc},5$ à 19° et 744^{mm}

	Théorie pour la formule $C^6H^2CH^3OH(AzO^2)^2$.	Expérience.
Az	14,14	14,02

SEL DE BARYUM.

Le sel de baryum concorde dans toutes ses propriétés avec celui décrit ci-dessus. Suivant les conditions de la cristallisation, on peut l'obtenir en aiguilles avec 3^{mol} d'eau ou en mamelons anhydres.

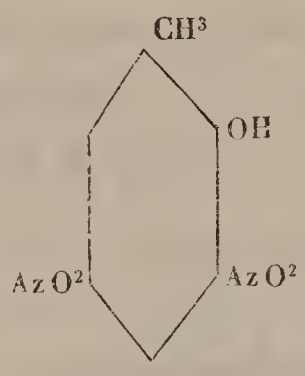
Matière employée.	Perte de poids en chauffant douze heures à 105-110°.
$0^{gr},5930$	0,0585

	Théorie pour la formule $[C^6H^2CH^3(AzO^2)^2O]^2Ba + 3H^2O$.	Expériences.
H^2O	9,23	9,88

	Matière employée.	Sulfate de baryum.
I	$0^{gr},5345$	$0^{gr},2312$
II	$0^{gr},1573$	$0^{gr},0685$

	Théorie pour la formule $[C^6H^2CH^3(AzO^2)^2O]^2Ba$.	Expériences. I.	Expériences. II.
Ba.....	25,80	25,35	25,55

Il suit des expériences précitées : d'une part, que dans le dinitro-orthocrésylol, un des groupes AzO^2 se trouve en méta vis-à-vis du méthyle, et d'autre part que les deux groupes AzO^2 sont en méta, l'un par rapport à l'autre; la seule formule qui tient compte de ces deux faits est la suivante :



C'est donc par elle que doit être exprimée la constitution du dinitro-orthocrésylol.

Le dinitro-orthocrésylol (1, 2, 3, 5) est identique avec celui que M. Picard (1) a trouvé dans le substitut de safran du commerce, à côté du dinitro-orthocrésylol; M. le professeur Picard a eu l'obligeance de mettre à notre disposition un échantillon de son produit. La comparaison directe du dinitrocrésylol libre et de ses sels, et l'examen microscopique que M. Lehmann a bien voulu effectuer, ont montré qu'il ne diffère en rien du nôtre. Le dinitrocrésylol que MM. Beilstein et Kreussler (2) ont obtenu en chauffant avec l'acide nitrique la combinaison diazoïque de l'acide amidotoluique

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ AzH^2 & (2) \\ COOH & (5) \end{array}\right.$$

(1) Picard, *Berichte*, p. 685; 1875.

(2) Beilstein et Kreusler, *Annalen*, t. CXLIV, p. 183.

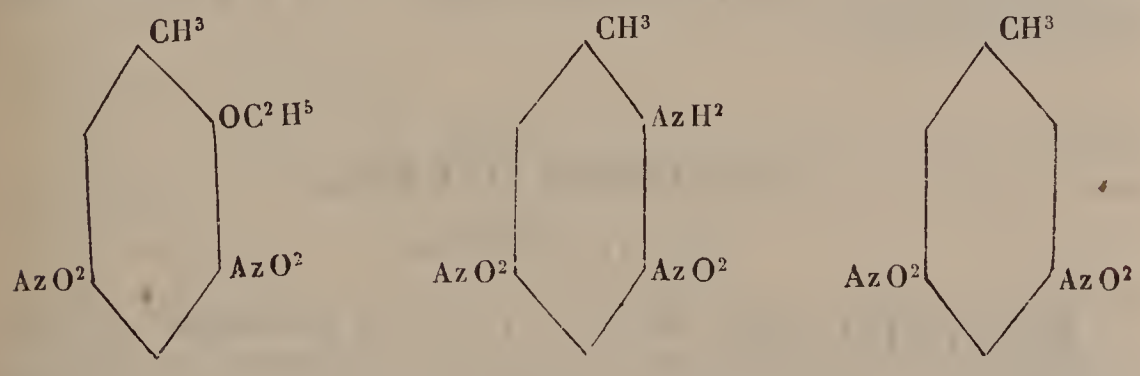
mais dont ils n'ont pas préparé de dérivés, doit, d'après son mode de formation, être également identique avec le nôtre. MM. Armstrong et Field (1) l'ont obtenu en nitrant leur acide β-oxycrésylsulfonique (dérivé du crésylol du goudron de houille); MM. Neville et Winther (2) le préparent au moyen de leur acide ortho-amidocrésylsulfonique

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ AzH^2 & (2) \\ SO^3H & (5) \end{array} \right.$$

par diazotation et ébullition ultérieure avec l'acide nitrique; enfin MM. Staedel et Merkin (3) l'ont obtenu à côté de son éther en nitrant l'éther éthylorthocrésylique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ OC^2H^5 & (2) \end{array} \right.$$

Ces chimistes en établirent de leur côté la constitution en transformant l'éther au moyen de l'ammoniaque en dinitro-orthotoluidine $C^6H^2, CH^3, AzH^2(AzO^2)^2$ et éliminant le groupe AzH^2 par l'acide nitreux et l'alcool absolu. Le dinitrotoluol ainsi obtenu avait la structure symétrique et était identique avec celui obtenu au moyen de l'éther dinitroparacrésylique (4) par la même série de transformations



(1) Armstrong et Field, *Berichte*, p. 1023.
(2) Neville et Winther, *Berichte*, p. 1946; 1880.
(3) Staedel et Merkin, *Berichte*, p. 898; 1881.
(4) Staedel et Goebel, *Berichte*, p. 898; 1881.

NITRATION DU CRÉSYLOL COMMERCIAL.

MM. Hofmann et von Miller ([5]), en nitrant en solution acétique un crésylol commercial provenant de la fabrique de MM. Kahlbaum et Cie, à Berlin, obtinrent trois mononitrocrésylols isomériques et un dinitrocrésylol fusible à 83°. Nous avons nitré dans les mêmes conditions que l'orthocrésylol un crésylol de même provenance qui, d'après une Communication de M. le Dr Barnow, directeur de la fabrique Kahlbaum, avait été préparé au moyen de la toluidine brute ; il était donc constitué par un mélange d'ortho et paracrésylol, et devait être identique avec celui de MM. Hofmann et von Miller. Le dinitrocrésylol ainsi obtenu fondait à 84°. En le transformant en sel de baryum et soumettant celui-ci à des cristallisations fractionnées, nous avons pu le séparer en deux portions différentes. L'une, plus rouge et beaucoup moins soluble, correspondait au dinitroparacrésylol ; l'acide mis en liberté fondait à 84° ; l'autre était jaune, beaucoup plus soluble et donnait un acide fondant à 86° : c'était donc l'orthodinitrocrésylol.

Il est d'après ceci plus que probable que le dinitrocrésylol de MM. Hoffmann et Miller était également un mélange de deux isomères appartenant l'un à la para, l'autre à l'orthosérie.

DEUXIÈME PARTIE.

TRINITROCRÉSYLOL.

Pour préparer des dérivés nitrés du troisième crésylol isomère du métacrésylol, nous avons pris comme point de départ le métacrésylol, ce corps étant plus facile à préparer que la métatoluidine.

([1]) Hofmann et von Miller, *Berichte*, p. 567; 1881.

Le métacrésylol fut préparé d'après le procédé de MM. Engelhardt et Latschinoff (1), modifié par MM. Tiemann et Schotten (2).

Les rendements obtenus furent dès les premiers essais ceux indiqués par ces auteurs, plus tard ils devinrent même un peu plus considérables; 100^{gr} de thymol mis en travail à la fois fournirent de 40^{gr} à 42^{gr} de métacrésylol pur.

TRINITROMÉTACRÉSYLOL.

$$C^6H \begin{cases} CH^3 & (1) \\ OH & (3) \\ (AzO^2)^3 & \end{cases}$$

La nitration fut effectuée comme pour l'orthocrésylol. Le crésylol fut chauffé au bain-marie avec une fois et demie son poids d'acide sulfurique à 66° B., jusqu'à transformation complète en acide sulfoconjugué. Il faut chauffer plus longtemps que pour l'orthodérivé; on prend de temps en temps un essai et l'on interrompt l'opération aussitôt qu'avec l'eau on n'obtient plus qu'un trouble faible. Il faut éviter de continuer de chauffer alors, car l'acide sulfurique, par un contact trop prolongé, charbonne partiellement le produit; il se dégage de l'acide sulfureux, et la solution se colore fortement. L'acide sulfonique fut versé dans environ dix fois son volume d'eau et additionné d'acide nitrique à 1,33 (environ cinq fois le poids du crésylol mis en travail).

Aussitôt que l'on chauffe, il se produit une réaction énergique et le dérivé nitré se sépare sous la forme d'une huile lourde.

Lorsque la séparation est complète, on laisse refroidir; l'huile se prend en un gâteau cristallin, et le liquide se remplit de belles aiguilles jaunes. On filtre, on lave avec

(1) Engelhardt et Latschinoff, *Zeitschrift für Chemie*, p. 621; 1869.
(2) Tiemann et Schotten, *Berichte*, p. 783; 1878.

très peu d'eau froide, car le produit se dissout sensiblement, et l'on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient de belles aiguilles jaune clair fusibles à 106° et présentant la composition d'un trinitrocrésylol.

	Matière employée.	Anhydride carbonique.	Eau.
I	0gr,2086	0gr,2625	0gr,0626

		Azote humide.
	gr	cc o mm
II	0,2383	36,7 à 21 et 752
III	0,2070	33 à 20 et 744
IV	0,1881	29,8 à 20 et 744

	Théorie pour la formule $C^6HCH^3,OH(AzO^2)^3$.	Expériences I.	II.	III.	IV.
C^7	34,56	34,32	»	»	»
H^5	2,06	2,33	»	»	»
Az^3	17,29	»	17,33	17,82	17,72
O^7	46,09	»	»	»	»

Le rendement est satisfaisant; 100gr de métacrésylol fournissent 100gr du dérivé nitré cristallisé dans l'alcool.

Le trinitrocrésylol est un peu soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante dont il cristallise en fines aiguilles soyeuses.

Il est très soluble dans l'alcool bouillant et s'en sépare par le refroidissement en petites aiguilles compactes. L'éther et l'acétone le dissolvent abondamment. Le trinitrocrésylol ressemble dans ses propriétés à l'acide picrique, dont il est le premier homologue.

C'est un acide puissant, décomposant les carbonates et formant des sels colorés en jaune. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont facilement solubles; le sel d'argent l'est beaucoup moins.

Comme l'acide picrique et un grand nombre d'autres dérivés nitrés, le trinitrocrésylol se combine avec les hydrocarbures.

On les obtient le mieux en dissolvant, à part, dans l'acétone une molécule de trinitrocrésylol et une molécule de l'hydrocarbure, mélangeant les solutions et laissant le dissolvant s'évaporer spontanément.

Avec l'anthracène, on obtient des aiguilles rouges; avec la naphtaline, de belles aiguilles jaune citron fusibles à 127°-128°.

Cette dernière combinaison a été analysée.

Matière employée.	Anhydride carbonique.	Eau.
$0^{gr},2000$	$0^{gr},4055$	$0^{gr},0725$

	Théorie pour la formule $C^6H, CH^3, OH(AzO^2)^3 + C^{10}H^8$.	Expériences.
C^{17}	54,98	55,29
H^{13}	2,50	4,02
Az^3	11,32	»
O^7	30,20	»

L'eau décompose immédiatement cette combinaison moléculaire, les alcalis également. Si on la chauffe à 100°, elle perd toute la naphtaline au bout de peu de temps. Même à froid, elle se décompose à la longue.

De ces expériences il résulte donc qu'en traitant l'acide oxymétacrésylsulfonique par un excès d'acide nitrique, on obtient un trinitrocrésylol. Nous avons essayé d'obtenir un dérivé dinitré en n'employant que la quantité théorique d'acide nitrique, soit deux molécules pour une molécule de crésylol. Le résultat fut le même que précé-

demment; nous obtînmes une substance fondant après cristallisation dans l'alcool à 106° et donnant à l'analyse des chiffres correspondant au trinitrocrésylol.

Matière employée.	Azote humide.
$0^{gr},1995$	$30,5^{cc}$ à 21° et 748^{mm}

	Théorie pour les formules		
	$C^6H^2CH^3OH(AzO^2)^2$.	$C^6H,CH^3OH(AzO^2)^3$.	Expérience.
Az.....	14,14	17,29	17,12

Les eaux mères acides furent neutralisées par du carbonate de baryum, le sulfate de baryum filtré, et le liquide évaporé. On obtient un résidu jaune cristallin; c'est le sel de baryum d'un acide soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, teignant la soie et la laine en jaune. C'est probablement un acide nitrosulfonique du crésylol; dans tous les cas, ce n'est pas un dinitrocrésylol. Il est peut-être identique avec l'acide dinitro-oxycrésylsulfonique que MM. Armstrong et Field (1) ont obtenu en nitrant γ-oxycrésylsulfonique, dérivé du crésylol du goudron de houille.

Des trinitrocrésylols ont été décrits jusqu'ici par MM. Williamson et Fairlie (2), Duclos (3), Armstrong et Field (4), Beilstein et Kellner (5). Tous les ont préparés au moyen du crésylol du goudron de houille. Les trois premiers indiquent le point de fusion comme situé un peu au-dessus de 100°; les derniers ont trouvé 106°.

MM. Liebermann et van Dorp (6) obtinrent un trini-

(1) Armstrong et Field, *Berichte*, p. 1023; 1874.
(2) Williamson et Fairlie, *Annalen*, t. XCII, p. 319.
(3) Duclos, *Annalen*, t. CIX, p. 135.
(4) Armstrong et Field, *Berichte*, p. 1023; 1874.
(5) Beilstein et Kellner, *Annalen*, t. CLXVIII, p. 164.
(6) Liebermann et van Dorp, *Annalen*, p. 655; 1871.

trocrésylol en chauffant l'acide nitrococcusique

$$C^6CH^3OH(AzO^2)^3COOH$$

avec l'eau à température élevée.

MM. Emmerliug et Oppenheim (1) en nitrant l'éther éthylique de l'acide oxyuvitique $C^6H^2CH^3,OH(COOH)^2$; MM. Wurster et Riedel (2) en nitrant le nitrosométacrésylol

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ OH & (3) \\ AzO & (4) \end{array}\right.$$

dérivé de la nitrosodiméthylmétatoluidine.

L'identité des trinitrocrésylols dérivés de l'acide nitrococcusique et du goudron de houille a été établie par MM. Liebermann et van Dorp. D'après la description de MM. Emmerling et Oppenheim et les brèves indications de MM. Wurster et Riedel, il semble que les trinitrocrésylols de ces chimistes sont identiques entre eux et avec celui dérivé du goudron.

Les propriétés de notre trinitrocrésylol, préparé au moyen du métacrésylol pur, concordent si entièrement avec celles indiquées pour le dérivé du goudron, qu'on devait *a priori* conclure à leur identité. Nous avons néanmoins cru devoir nous en convaincre par une comparaison directe.

Nous devons à l'obligeance de M. le Dr Kraemer, directeur de la distillerie de goudron de MM. Reitgers et Cie, à Berlin, une certaine quantité de crésylol de goudron purifié avec soin.

Nous l'avons rectifié de nouveau et n'avons employé dans nos essais que la partie bouillant de 197° à 198°.

La nitration fut effectuée dans les mêmes conditions que pour le même métacrésylol. Le produit fut cristallisé d'a-

---

(1) Emmerling et Oppenheim, *Berichte*, p. 326 et 1094; 1876.

(2) Wurster et Riedel, *Berichte*, p. 1799; 1879.

bord dans l'alcool, puis, à plusieurs reprises, dans l'eau bouillante.

On obtient ainsi un corps fusible à 106°, donnant avec la naphtaline une combinaison moléculaire du point de fusion 126°-127°, formant des sels de couleur et de solubilité comme le trinitrométacrésylol, en un mot ne s'en distinguant sous aucun rapport.

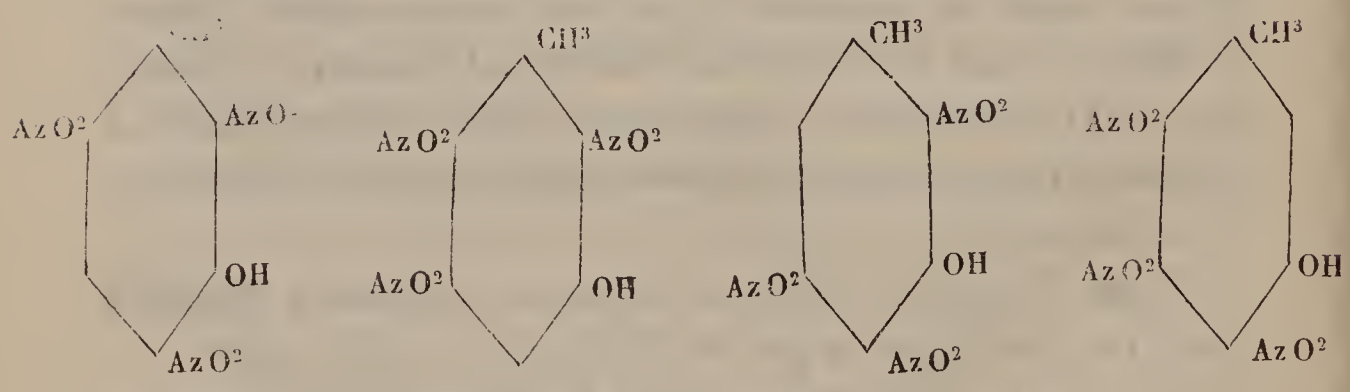
Tous les trinitrocrésylols décrits jusqu'à présent doivent donc être considérés comme identiques et dérivant du métacrésylol.

CONSTITUTION DU TRINITROMÉTACRÉSYLOL.

Bien que, d'après l'homologie du trinitrocrésylol avec l'acide picrique et l'analogie complète des propriétés, il soit assez probable que ces deux substances ont une constitution analogue, c'est-à-dire que les trois groupes AzO^2 se trouvent en méta les uns par rapport aux autres, aucune preuve directe n'était venue appuyer cette manière de voir.

D'après la théorie de Kekulé sur la constitution des dérivés de la benzine, quatre formules seulement sont possibles pour un trinitrométacrésylol.

I. II. III. IV.



Dans la formule I les trois groupes NO^2 sont en méta; dans II, III, IV, deux au moins se trouvent, l'un par rapport à l'autre, en ortho. Les expériences, dont nous allons faire suivre le détail, démontrent avec certitude que la

constitution du trinitrocrésylol correspond à la formule I.

Notre démonstration s'appuie sur les faits suivants :

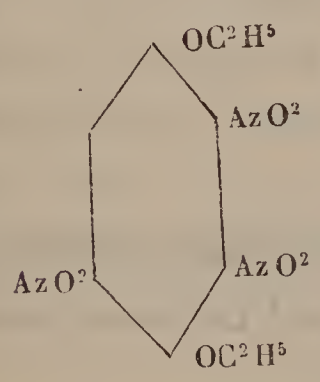
M. Salkowski (1) a démontré que les éthers des nitrophénols sont transformés facilement en nitranilines correspondantes sous l'influence de l'ammoniaque alcoolique, si les groupes AzO^2 sont en ortho ou en para par rapport à l'hydroxyle substitué par le radical alcoolique, mais qu'il n'y a pas de réaction si ces deux groupes sont en méta.

D'autre part, M. Laubenheimer (2) a démontré que si deux groupes AzO^2, d'un dérivé benzolique, se trouvent dans la position ortho, l'un d'entre eux est éliminé sous forme d'acide nitreux, déjà à froid, si on traite la substance par un alcali caustique, l'ammoniaque, ou une amine de la série grasse, par exemple l'éthylamine : ce groupe Az^2 est remplacé par l'hydroxyle OH, l'amide AzH^2, l'éthylamide AzH, C^2H^5, ou la phénylamide $AzC^6H^5.H$.

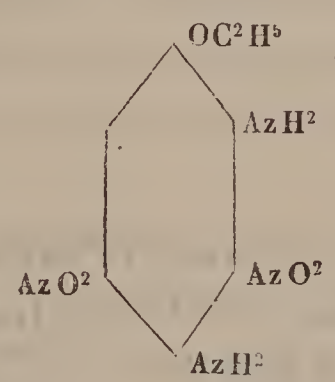
L'acide nitreux, naturellement, se combine à l'alcali ou à l'amine, et avec l'aniline, il forme du diazo-amidobenzol.

Des observations analogues ont été faites par divers autres chimistes, et en particulier par M. Paul Hepp (3).

Enfin M. Nietzki (4), en traitant la diéthoxyltrinitrohydroquinone par l'ammoniaque, a obtenu l'éthoxyldinitrophénylène-diamine.



a donné

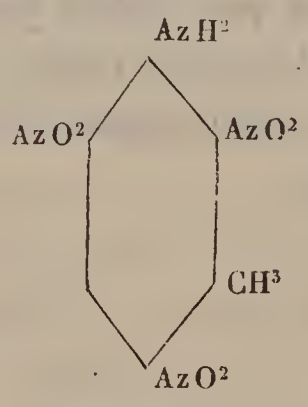


(1) Salkowski, *Berichte*, p. 72; 1872, et p. 139; 1873.
(2) Laubenheimer, *Berichte*, p. 766 et 1828; 1876.
(3) Paul Hepp, *Liebig's Annalen*, t. CCXV, p. 344.
(4) Nietzki, *Berichte*, 1448; 1878.

Les réactions de MM. Salkowski et Laubenheimer ont donc eu lieu simultanément. Un des groupes AzO^2 qui se trouvait en ortho vis-à-vis d'un autre a été éliminé et remplacé par AzH^2, et, d'autre part, l'éthoxyle OC^2H^5, voisin de deux autres AzO^2, a été également remplacé par AzH^2.

Si donc le trinitrométacrésylol a une constitution correspondant aux formules II, III ou IV, un des groupes AzO^2, sous l'influence des réactifs cités plus haut, sera éliminé sous forme d'acide nitreux, qu'on décèlerait facilement par ses réactions si sensibles. D'autre part, quelle que soit la formule, l'éthoxyle de son éther sous l'influence de l'ammoniaque sera toujours éliminé et remplacé par AzH^2, car deux groupes AzO^2 se trouvent vis-à-vis de lui, soit en ortho et para, soit tous les deux en ortho.

Avec l'ammoniaque on doit obtenir pour les formules II, III et IV de la dinitrotoluylène-diamine, à côté de nitrite d'ammoniaque, tandis que pour la formule I on obtiendrait de la trinitrotoluidine.



La potasse et l'aniline, dans le cas de la formule I, donneraient avec le trinitrocrésylol libre le sel de potassium et le sel d'aniline.

L'expérience a décidé d'une manière absolument précise en faveur de la formule I.

Après traitement à la potasse ou à l'aniline, on n'a pu déceler trace d'acide nitreux ; en reprenant par un acide on

retrouvait le trinitrocrésylol inaltéré. L'éther éthylique traité par l'ammoniaque a donné de la trinitrotoluidine. Cette dernière réaction a été effectuée sur une échelle un peu plus considérable, et les divers produits ont été analysés.

ÉTHER ÉTHYLIQUE DU TRINITROMÉTACRÉSYLOL.

$$C^6H\left\{\begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ AzO^2 & (2) \\ OH & (3) \\ AzO^2 & (4) \\ AzO^2 & (6) \end{array}\right.$$

Le trinitrocrésylol fut dissous dans l'ammoniaque et la solution concentrée précipitée par le nitrate d'argent. Le sel d'argent desséché et finement pulvérisé fut mis en suspension dans l'alcool et traité par le bromure ou l'iodure d'éthyle. Avec l'iodure, la réaction a lieu à froid; avec le bromure, il faut chauffer pour la terminer.

On filtre, on évapore l'alcool, on dissout le résidu dans l'éther, et on agite la solution éthérée plusieurs fois avec du carbonate de soude très dilué.

Après séparation du dissolvant et nouvelle cristallisation dans l'éther, on obtient de belles aiguilles compactes et courtes, entièrement blanches, fusibles à 72°, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther, presque insolubles dans l'eau.

L'analyse confirme la composition présumée

	Matière employée.	Anhydride carbonique.	Eau.
I.....	$0^{gr},2154$	$0^{gr},3135$	$0^{gr},0705$
		Azote humide.	
II.....	$0^{gr},1975$	27^{cc} à 21° et 734^{mm}	

	Théorie pour la formule $C^6HCH^3OC^2H^5(AzO^2)^3$.	Expériences. I.	Expériences. II.
C^9.....	39,85	39,70	»
H^9.....	3,32	3,63	»
Az^3.....	15,49	»	15,22
O^7.....	41,34	»	»

TRINITROMÉTATOLUIDINE.

$$C^6H\left\{\begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ AzO^2 & (2) \\ AzH^2 & (3) \\ AzO^2 & (4) \\ AzO^2 & (6) \end{array}\right.$$

L'éther éthyltrinitrocrésylique a été additionné d'ammoniaque alcoolique concentrée dans un petit ballon. Il se dissout rapidement en communiquant au liquide une belle coloration rouge. Après quelque temps, on verse dans une capsule, et on laisse évaporer l'alcool spontanément. On obtient un résidu cristallin qui fut repris une seconde fois par l'ammoniaque alcoolique.

Après évaporation, on rechercha dans le résidu l'acide nitreux, on n'en trouva pas trace. Les cristaux furent alors dissous dans l'éther, la solution agitée avec un peu d'acide chlorhydrique très dilué pour enlever les dernières traces d'ammoniaque, puis avec un peu de noir animal. Après filtration du noir et évaporation, on obtint de petits cristaux durs et compacts, ressemblant à des cubes, dont la composition correspondait à celle de la trinitrotoluidine.

	Matière employée.	Anhydride carbonique.	Eau.
I.....	$0^{gr},1502$	$0^{gs},1934$	$0^{gr},0395$
		Azote humide.	
II.....	$0^{gr},2384$	$48,6^{cc}$ à 21° et 748^{mm}	

	Théorie pour la formule $C^6HCH^3AzH^2(AzO^2)^3$.	Expériences I.	Expériences II.
C^7.....	34,71	35,12	»
H^6.....	2,48	2,92	»
Az^4.....	23,14	»	22,91
O^6.....	39,67	»	»

La trinitrotoluidine fond à 136°; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et a les propriétés d'un acide faible. Elle se dissout en effet dans les alcalis caustiques froids, l'eau de chaux et de baryte, l'ammoniaque avec une coloration rouge foncé. La solution ammoniacale laisse à l'évaporation des cristaux rouges du sel ammoniacal; mais, au bout de très peu de temps, ils perdent de l'ammoniaque à l'air; ils deviennent de plus en plus jaunes et sont bientôt transformés en trinitrotoluidine.

Chauffée avec les alcalis, la trinitrotoluidine dégage de l'ammoniaque, et, en précipitant la solution alcaline par un acide, on obtient du trinitrocrésylol régénéré [1].

SUR LES URANATES NATIFS;

PAR M. C.-W. BLOMSTRAND.

Ebelmen a inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, il y a déjà quarante ans (1843, t. VIII, p. 498), une analyse du minéral bien connu, la pechblende, uranpecherz, ou uranine.

Je demande la permission de donner ici un abrégé d'un

[1] Ce travail a été fait au laboratoire de l'École de Chimie de Mulhouse.

Mémoire publié dans les *Geologiska Föreningens Förhandlingar*, B. VII, p. 59.

Au nombre des minéraux recueillis dans les mines feldspathiques, aux environs de Moss, en Norwège, par le professeur W.-C. Brögger et analysés par moi, il se trouvait aussi un uranate de plomb, thorium, cérium et yttrium, dont la composition répondait à la formule $3RO, UO^3$.

Il devait paraître très vraisemblable que ce minéral, comme la clévéite décrite auparavant par A. Nordenskiöld, devait présenter des rapports intimes avec l'uranine ordinaire des vieilles mines de la Saxe et de la Bohême.

Mais quelle est la composition de cette uranine?

Généralement on donne à ce minéral la formule

$$UO, U^2O^3,$$

ou avec l'atome de l'uranium doublé $UO^2, 2UO^3$, tout comme à l'oxyde vert des chimistes. Cette supposition est fondée sur une seule analyse de M. R. Hermann, citée dans le *Handbuch der Mineral-Chemie* de Rammelsberg, le *System of Mineralogy* de J. Dana, etc. Mais il faut convenir que l'analyse de Hermann n'est point décisive dans la question.

J'ai voulu analyser moi-même le minéral pour constater la vraie relation entre les deux oxydes de l'uranium. L'échantillon analysé était tellement impur, spécialement eu égard à la quantité de soufre, que j'ai dû renoncer d'avance à conclure de l'analyse la vraie composition du minéral.

Il ne me restait donc qu'à laisser reposer la question, quand, après un examen attentif des publications antérieures, je trouvai, dans l'analyse de M. Ebelmen à la fois complète et très soigneusement faite sur un échantillon bien choisi, des éléments suffisants pour la solution de la question.

Pour déterminer le degré d'oxydation de l'urane dans la pechblende, Ebelmen, après avoir fait l'analyse du minéral,

a déterminé, par une méthode tout à fait rationnelle, la quantité d'oxygène qu'absorbe ce minéral pour l'oxydation complète. D'après les données de cette analyse et en admettant (le fer supposé comme oxydule) la formule

$$2UO + U^2O^3$$

pour la composition de l'oxyde, il obtint les nombres suivants :

Oxyde vert d'urane.	75,94	Oxyde noir d'urane.	75,23
Plomb	4,22	Sulfure de plomb...	4,82
Soufre	0,60		
Silice	3,48	Silice	3,48
Chaux.....	5,24	Chaux.....	5,24
Magnésie.....	2,07	Magnésie	2,07
Soude	0,25	Soude.....	0,25
Protoxyde de fer...	3,10	Protoxyde de fer...	3,10
Prot. de mangan...	0,82	Prot. de manganèse.	0,82
Acide carbonique...	3,32	Acide carbonique...	3,32
Eau	1,85	Eau	1.85
	100,89		100,18

Dans les manuels minéralogiques les plus autorisés, nous trouvons régulièrement inscrits les nombres posés dans la colonne de gauche. Quant aux nombres de droite, nous les cherchons en vain.

Ne doutant pas un moment que le plomb n'appartienne à l'uranate (le premier coup d'œil sur toutes les analyses de la pechblende le rend plus que probable), et supposant, en conséquence, que le soufre se trouve dans le mélange comme sulfure de fer magnétique Fe^7S^8, je crus devoir répéter les calculs d'Ebelmen et j'ai eu la satisfaction inespérée de constater que les résultats concordent ; j'ai pour l'uranate la formule

$$7UO^2, PbO, 5UO^3 = U^7Pb(O^6U)^5$$

ou

$$\overset{IV}{U}PbO^6\overset{VI}{U} + 2\overset{IV}{U}^3(O^6\overset{VI}{U})^2,$$

et, pour le minéral considéré comme mélange la formule

$$2U^7Pb(O^6U)^5 + 5(R^2O^4Si, 2Aq.) + 7CaO^2CO + \tfrac{1}{5}Fe^7S^8.$$

Je me borne à donner les nombres trouvés et calculés avec les suppositions ci-dessus, d'abord pour l'uranate :

		Calculé.	Trouvé.
$3UO^3$	1440	40,37	39,90
$7UO^2$	1904	53,38	54,38
PbO	223	6,25	5,72
	3567	100,00	100,00

Tout le minéral analysé devait donner :

		Calculé.	Trouvé.
$2U^7Pb(O^6U)^5$...	7134	79,27	79,37
$5SiO^2$	300	3,33	3,48
$2\frac{1}{2}FeO$	180	2,00	1,92
MnO	71	0,79	0,82
$1\frac{1}{2}CaO$	84	0,93	1,02
$4\frac{1}{2}MgO$	180	2,00	2,07
$\frac{1}{2}NaO^2$	31	0,34	0,25
$10H^2O$	180	2,00	1,85
$7CaO^2CO$	700	7,78	7,54
$1\frac{1}{2}Fe$	84	0,94	0,92
$1\frac{3}{4}S$	56	0,62	0,60
	9000	100,00	99,84

La parfaite concordance entre le calcul et les résultats analytiques dus à Ebelmen, dont la valeur ne saurait être mise en doute, est une présomption en faveur de l'exactitude de la formule proposée.

Ce n'était pas mon intention de publier mes observations sur les uranates, avant que j'eusse achevé les analyses des

autres minéraux de Moss (tantaloniobates, phosphates, etc.) J'ai été porté à les publier par un Mémoire du professeur Brögger (*loc. cit.*, VI, 744) sur des pechblendes, trouvées en Norwège, avec l'analyse, faite par M. S. Lovenzen, d'une uranine presque pure. Ma relation ayant déjà été envoyée à Stockholm, mon attention a été appelée plus encore sur l'analyse, faite par M. Comstock, d'une uranine tout à fait pure provenant de l'Amérique septentrionale, analyse qui m'avait échappé totalement, en raison de cette idée préconçue qu'on ne pourrait s'attendre à rencontrer la vraie uranine pure que dans la pegmatite de la Scandinavie.

C'étaient une méprise et une négligence qui ont eu pourtant une conséquence heureuse, en reportant mon attention sur l'analyse de M. Ebelmen et sur la composition de l'uranate dans le minéral mélangé que nous connaissons depuis longtemps sous le nom de *pechblende* ou *uranpecherz*.

Nous connaissons donc plusieurs variétés d'uranine, dont la constitution est vérifiée par des analyses complètes. On les distribue naturellement en deux groupes :

A. L'*uranine vraie*.

1° *Pechblende proprement dite*. — Toujours mélangée avec d'autres substances et toujours amorphe.

La seule analyse complète est celle que j'ai citée ci-dessus, par M. Ebelmen, en 1843. Localité bien connue de Joachimsthal. Pour la composition, j'ai déjà proposé la formule

$$UPbO^6U + 2U^3(O^6U)^2.$$

La proportion des substances étrangères (monosilicates, carbonates, etc.) s'élève à plus de 2 pour 100.

2° *Uranine pure*. — Cristallisée en octaèdres très pesants; D = 9,0 environ. Découverte par Th. Scheerer à Petersdalen, en Norwège, en 1847, mais sans analyse complète.

a. Analysée par W.-J. Comstock (*Silliman's Am. journ.*,

19, 220; 1880). Localité, Brancheville en Connecticut. Ce minéral possède la même formule que l'uranate de la pechblende, analysée par Ebelmen, en admettant pourtant la substitution du plomb par 0,38 pour 100 de fer.

b. L'uranine analysée par J. Lovenzen (*Geol. Foren. Forh.*, B. VI, p. 746; 1883). Localité, Huggands kilen à Raade, près de Moss, en Norwège. Plus riche en plomb, selon la formule

$$UPbO^6U + U^3(O^6U)^2.$$

La proportion de monosilicate entremêlé n'atteint pas entièrement 1 pour 100.

B. Les *thoruranines*.

Ressemblant, quant aux propriétés extérieures, à l'uranine pure, mais caractérisées par la présence, à côté du plomb, des terres rares, thorium et métaux des groupes du cérium et de l'yttrium.

Nous en connaissons deux espèces :

1° *Bröggérite*. — Je nomme ainsi l'uranine, dont j'ai fait moi-même l'analyse citée (publiée en 1884, faite deux années auparavant). Localité, Annerod, près de Moss en Norwège. La composition peut être exprimée par la formule URO^6U ou plus exactement :

$$6URO^6U + U^3(O^6U)^2.$$

Encore ici nous trouvons le monosilicate hydraté, que déjà M. Ebelmen supposait comme faisant partie constituante de la pechblende analysée par lui. Sa proportion est d'environ 3 pour 100.

2° *Clévéite*. — Découverte par A. Nordenskiöld, analysée par G. Lindström (*Geol. Forens. Forh.*, t. IV, p. 28; 1878). Localité, Garta, aux environs d'Arendal, en Norwège. En supposant que les petites quantités de Fe, Ca, etc., appartiennent à l'uranite, nous obtenons la formule

$$UR^4(O^6U)^2 + 4Aq.$$

Cependant le minéral évidemment n'était pas entièrement indécomposé; par conséquent, le rôle de l'eau et du fer (comme oxydule ou oxyde) ne peut être décidé avec pleine sûreté.

En écrivant les formules suivantes des oxydes, nous aurions

$$\begin{aligned} \text{A 1 et } 2a &: UO^2, PbO, UO^3 + 2(3UO^2, 2UO^3), \\ \text{A } 2b &: UO^2, PbO, UO^3 + 3UO^2, 2UO^3, \\ \text{B 1} &: 6(UO^2, RO, UO^3) + 3UO^2, 2UO^3, \\ \text{B 2} &: UO^2, 4RO, 2UO^3 + 4Aq. \end{aligned}$$

Nous trouvons que les uranates natifs, correspondant tous à la formule $3RO, 2UO^3$ ou $R^3(O^6U)^2$, sont des *ortho-uranates*.

La plus grande partie des bases ou des métaux positifs est formée par l'oxydule d'urane renfermant l'uranosum tétratomique. Sans exception cependant, le *plomb* (ou du moins un métal analogue, comme le bismuth ou l'antimoine) se montre à côté de l'uranosum. Aussi, dans les variétés où le thorium et les métaux analogues, à l'égard des propriétés purement qualitatives, substituent en outre l'uranosum, le plomb conserve toujours ce rôle constituant très singulier. L'uranine est en réalité un minéral du plomb.

L'urano-uranate ou l'urane oxyde-oxydule pur, selon la formule $U^3(O^6U)^2$ ou $3UO^2, 2UO^3$, est jusqu'ici inconnu, et très vraisemblablement restera toujours inconnu.

Lund, en Suède, 15 mars 1884.

SUR LE CHROMOCYANURE DE POTASSIUM ET SUR L'ACIDE CHROMOCYANHYDRIQUE;

PAR M. H. MOISSAN,
Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

A la suite de recherches sur les sels de protoxyde de chrome (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXV, p. 401), nous avons été amené à reprendre l'étude des composés analogues aux ferrocyanures formés par le chrome, le cyanogène et les différents métaux.

Nous devons rappeler que M. Descamps (Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris, 1869, et *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXIV, p. 178; 1881) avait donné le nom de *chromocyanure de potassium* à un sel bleu, très instable, fournissant avec l'eau une solution rouge qui se décomposait immédiatement.

Antérieurement à ces recherches, Berzelius (*Jahresb.,* t. XXV, p. 307, et *Traité de Chimie,* édition française, 1846), en faisant réagir du cyanure chromique sur le cyanure de potassium, et ensuite Fresenius et Haidlen (*Ann. der Chem. und Pharm.,* t. XLIII, p. 135), en traitant une solution d'un sel chromique par le cyanure de potassium, ont décrit, comme étant le chromocyanure de potassium, un sel jaune dont les propriétés se rapprochent bien de celles du composé potassique que nous avons préparé.

CHROMOCYANURE DE POTASSIUM, Cy^3Cr, K^2.

Préparation. — 1° On met en présence dans un vase fermé, à la température ordinaire, l'acétate de protoxyde de chrome et une petite quantité d'une solution aqueuse de cyanure de potassium; le mélange s'échauffe beaucoup,

et il se forme un précipité de couleur foncée que surnage un liquide faiblement coloré en jaune paille. Si le cyanure de potassium est en excès, le précipité devient vert et le liquide se colore en jaune plus intense. On agite le flacon jusqu'à ce que la réaction soit complète, puis on l'abandonne pendant une huitaine de jours. La couleur du liquide devient moins foncée, et l'on trouve souvent dans le flacon une abondante cristallisation de longues aiguilles d'un jaune clair. On reprend le tout par de l'eau distillée, on filtre, on évapore jusqu'à cristallisation, et l'on obtient ainsi un sel jaune, contenant encore du carbonate et du cyanure de potassium, qui est purifié par des cristallisations successives.

Le dégagement de chaleur qui se produit dans cette réaction est assez considérable pour être comparé à celui que l'on obtient dans la préparation du ferrocyanure de potassium. M. Berthelot (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 699) a démontré que, dans ce dernier cas, la stabilité de ce composé et ses réactions s'expliquent facilement par les conditions thermiques dans lesquelles il se produit.

2° Pour préparer le chromocyanure de potassium, on peut aussi calciner, à l'abri de l'air, un mélange de carbonate de potasse, de sang desséché et de chrome porphyrisé. On maintient au rouge pendant deux heures, on reprend ensuite par l'eau à l'ébullition, on filtre, on sature la solution d'acide carbonique, et, par évaporation, on obtient un mélange de cristaux de chromocyanure de potassium et de carbonate de potasse.

3° En faisant réagir du cyanure de potassium sur une solution de protochlorure de chrome. Cette réaction doit se faire à l'abri de l'air, dans un appareil traversé par un courant d'acide carbonique;

4° En chauffant en tube scellé à 125° du chrome porphyrisé avec une solution concentrée de cyanure de po-

tassium. L'attaque se fait lentement; elle doit être continuée pendant plusieurs jours.

5° Par l'action du cyanure de potassium sur le carbonate de protoxyde de chrome. Cette dernière préparation fournit un sel très pur. On obtient tout d'abord le carbonate de protoxyde de chrome par double décomposition en faisant réagir une solution de carbonate de potasse sur une autre solution de protochlorure de chrome saturée d'acide carbonique et maintenue à l'abri de l'air. Il se forme un précipité d'un blanc grisâtre qui est lavé par décantation avec de l'eau saturée de gaz carbonique, puis mis en présence d'une solution de cyanure de potassium. Une partie du précipité se dissout et la liqueur prend une teinte jaune. On peut alors l'évaporer à l'air libre et l'amener à cristallisation. Le chromocyanure de potassium se dépose avant le carbonate de potasse

$$3\,CyK + CrO, CO^2 = Cy^3\,CrK^2 + KO, CO^2.$$

Propriétés. — Le chromocyanure de potassium se présente en beaux cristaux maclés, de couleur jaune clair, qui peuvent atteindre parfois plusieurs centimètres de longueur. Il est très soluble dans l'eau ; 10^{cc} d'eau à 20° en dissolvent $3^{gr},233$. Sa solubilité augmente avec la température. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse. Le chromocyanure de potassium est complètement insoluble dans l'alcool à 94°, dans l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine et la benzine.

Sa densité est de 1,71. Il n'agit pas sur la lumière polarisée. Sa solution saturée, examinée au spectroscope sur une épaisseur de $0^m,15$, présente une absorption totale du violet, une absorption plus faible du bleu et trois bandes bien visibles dans le vert.

Ce sel est anhydre; placé dans le vide sec, il ne change pas d'aspect. Il est inaltérable à l'air, à la température

ordinaire. Nous avons pu en conserver plus d'une année dans des vases ouverts, abandonnés dans le laboratoire, sans qu'aucune transformation se soit manifestée.

Sa solution aqueuse a une saveur complètement analogue à celle du ferrocyanure de potassium. Elle présente toujours une faible réaction alcaline, même lorsqu'elle est récente et préparée avec un sel pur. Portée à l'ébullition, elle prend une légère odeur d'acide cyanhydrique et fournit un faible dépôt de sesquioxyde de chrome.

Maintenue pendant plusieurs heures à 100°, elle se décompose partiellement. Cette décomposition n'a pas lieu en présence d'une solution de cyanure de potassium.

Sous l'action du courant électrique, cette solution donne au pôle positif du chromicyanure de potassium et au pôle négatif un dégagement d'hydrogène et de la potasse.

Le chromocyanure de potassium chauffé au rouge sombre, à l'abri de l'air, fond, puis dégage de l'azote et laisse un résidu de chrome plus ou moins carburé et de cyanure de potassium.

Chauffé avec l'acide sulfurique monohydraté, il dégage de l'oxyde de carbone, tandis qu'avec l'acide sulfurique étendu il donne de l'acide cyanhydrique. Les deux réactions sont tout à fait semblables à celles que fournissent les ferrocyanures dans les mêmes conditions.

Les corps oxydants, tels que le chlore, l'eau oxygénée, l'acide chromique, transforment la solution jaune clair de chromocyanure de potassium en un liquide rouge qui contient du chromicyanure.

Caractères du chromocyanure de potassium. — De même que le fer dans les ferrocyanures, le chrome n'est pas décelé dans ce composé par les alcalis et les sulfures alcalins. En général, il ne donne pas de précipité avec les sels métalliques acides.

Ses réactions sont les suivantes :

Potasse et soude	Rien
Sulfures alcalins	Rien
Eau de baryte	Précipité jaune clair
Sels de protoxyde de chrome	Précipité brun marron
Sulfate de protoxyde de fer	Précipité rouge
Sulfate de sesquioxyde de fer	Coloration rouge
Perchlorure de fer	»
Chlorure de manganèse	Précipité blanc
Sulfate de manganèse	»
Chlorure de cobalt	Précipité rose
Sulfate de nickel	Précipité vert
Sulfate de zinc	Précipité blanc
Chlorure de zinc	»
Chlorure de cadmium	»
Protochlorure d'étain	Rien
Bichlorure d'étain	Rien
Nitrate de bismuth	Précipité jaune clair
Sous-acétate de plomb	Précipité blanc
Sulfate de cuivre	Précipité verdâtre
Bichlorure de mercure	Rien
Chlorure d'or	Rien
Azotate d'argent	Précipité jaune
Chlorure de platine	Rien

La réaction la plus sensible est donnée par les sels de protoxyde de fer. Une solution au $\frac{1}{10000}$ fournit encore une coloration apparente avec le sulfate ferreux.

Action physiologique. — Enfin son action physiologique est en tous points comparable à celle du ferrocyanure de potassium.

Le cyanogène, qui dans ce composé fournit si facilement de l'acide cyanhydrique en présence de l'acide sulfurique étendu, n'agit pas sur l'organisme.

Pour cette étude nous avons choisi du chromocyanure

de potassium parfaitement cristallisé, qui a été dissous dans l'eau et précipité ensuite par l'alcool. Le dépôt cristallin recueilli sur un filtre a été lavé avec de l'eau alcoolisée, puis séché sur l'acide sulfurique à la température du laboratoire.

On a injecté à un cobaye adulte, au moyen d'une seringue de Pravaz et par deux piqûres simultanées, l'une au pli de l'aine et l'autre à l'aisselle, $0^{gr},750$ de sel en solution ; ce poids représentait environ un gramme de matière par kilogramme d'animal. L'injection a été faite à $2^h 30^m$; à 4^h, l'urine du cobaye a été recueillie, et elle a fourni tous les caractères du chromocyanure de potassium. Après cette expérience, l'animal se portait très bien et ne présentait aucun trouble.

On voit donc que le chromocyanure passe rapidement dans la circulation, qu'il est en partie éliminé par les urines et qu'il est complètement inoffensif.

Analyse du chromocyanure de potassium. — Lorsque l'on se trouve en présence de composés présentant la complexité du chromocyanure de potassium, nous estimons qu'il est absolument indispensable de doser tous les éléments qu'ils contiennent.

Le dosage de l'azote et d'un métal est tout à fait insuffisant et les meilleures formules, quelque bien équilibrées qu'elles paraissent, ont toujours besoin de s'appuyer sur une bonne analyse.

Nous avions pensé d'abord à employer, pour doser le cyanogène, la méthode de Heisch (*Journ. of the chemical Society,* t. II, p. 219) qui est décrite avec soin dans la Chimie de Gerhardt. La solution du cyanure à analyser, introduite dans un petit ballon, est décomposée par l'acide sulfurique en présence de grenailles de zinc. L'acide cyanhydrique et l'hydrogène qui se dégagent traversent une solution de nitrate d'argent et, d'après le poids de cya-

nure d'argent formé, il est facile de déduire la teneur du composé en cyanogène.

Les essais tentés par cette méthode sur du ferrocyanure de potassium parfaitement pur ne nous ont pas fourni de résultats concordants. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, car l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide cyanhydrique n'est pas négligeable. Mendius a démontré que, si l'on traite une solution aqueuse d'acide cyanhydrique par du zinc et de l'acide sulfurique, il se produit de la méthylamine (*Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXI, p. 129).

Nous avons préféré doser l'azote, au moyen de la chaux sodée et le carbone par un grillage de la matière mélangée d'acide tungstique. Cette dernière analyse a été recommencée un grand nombre de fois, et, malgré nos soins, nous avons toujours obtenu un excès de carbone et d'azote. Nous devons ajouter que l'analyse V, faite sur un produit deux fois précipité par l'alcool et dont les solutions sont évaporées dans le vide sec, sans élévation de température, nous a fourni un écart moins sensible.

Le chrome a été dosé à l'état de sesquioxyde. Pour cela, on chassait l'acide cyanhydrique du composé au moyen d'acide sulfurique étendu. On évaporait à sec, on calcinait, et, dans la masse reprise par l'eau, le chrome était précipité à l'état de chromate de mercure au moyen d'une solution d'azotate mercureux. Le précipité, lavé et séché, était calciné dans un creuset de platine et fournissait ainsi tout le chrome à l'état de sesquioxyde.

Il faut avoir grand soin, dans cette analyse, de décomposer d'abord le chromocyanure par l'acide sulfurique. Si on veut le traiter directement dans le creuset de platine par l'azotate de potasse en fusion, il se produit, même avec 1^{gr} de matière, une violente explosion qui déchire le creuset et en projette au loin les morceaux.

La potasse a été dosée à l'état de chlorure double de platine et de potassium, en présence du sesquichlorure de chrome en solution alcoolique. Il suffit de décomposer le chromocyanure par l'acide chorhydrique et d'effectuer l'analyse, comme si l'on opérait sur une solution de chlorure de potassium. Le chlorure chromique ne gêne en rien et est entraîné dans les eaux de lavage.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé.
Cr....	13,85	14,40	14,12	14,68	»	14,379
K^2..	40,42	41,32	41,10	»	»	42,810
C^6....	21,10	20,78	21,16	21,30	20,48	19,758
Az^3..	24,33	24,07	»	24,76	23,25	23,051

Par l'ensemble de ces caractères, par sa préparation et par son analyse, ce composé se rapproche donc bien du ferrocyanure de potassium.

En adoptant les idées théoriques de Gay-Lussac sur les cyanures doubles, nous pourrons donc prendre pour formule du chromocyanure de potassium, Cy^3Cr, K^2.

ACIDE CHROMOCYANHYDRIQUE.

Préparation. — On peut décomposer une solution concentrée et refroidie de chromocyanure de potassium par l'acide sulfurique étendu. On obtient ainsi un dépôt blanc formé de cristaux enchevêtrés, très instables, que l'on essore entre des doubles de papier à filtrer.

La décomposition peut encore se faire au moyen de l'acide chlorhydrique; mais, dans ce cas, que la solution soit ou non saturée d'éther, le rendement semble beaucoup plus faible.

Enfin nous avons essayé de préparer l'acide chromocyanhydrique par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le

chromocyanure de plomb tenu en suspension dans l'eau. Ce procédé ne nous a pas fourni de bons résultats.

Propriétés. — L'acide chromocyanhydrique se présente sous la forme de petits cristaux blancs, solubles dans l'eau, doués d'une odeur prononcée d'acide cyanhydrique et se décomposant rapidement en présence de l'air.

La solution aqueuse se détruit aussi en présence des acides. Cette solution chasse l'acide carbonique du carbonate de potasse et régénère le chromocyanure de potassium, que nous avons étudié précédemment.

L'acide chromocyanhydrique est donc un corps analogue à l'acide ferrocyanhydrique, bien que sa stabilité soit moins grande. Le parallélisme des réactions fournies par le fer et par le chrome se poursuit donc jusque dans l'étude des cyanures doubles formés par ces deux métaux avec le cyanure de potassium.

L'AMIDON ET SES TRANSFORMATIONS SOUS L'INFLUENCE D'ACIDES INORGANIQUES ET ORGANIQUES;

PAR M. F. SALOMON.

Traduit du *Journal für praktische Chemie*, par M. CHARLES BAYE.

Musculus (1), se fondant sur un petit nombre d'expériences, a affirmé que, par l'action de la diastase aussi bien que de l'acide sulfurique, l'amidon se dédouble en deux molécules de dextrine et en une molécule de sucre, et que l'acide réagit plus tard, mais très lentement, sur la dextrine formée dès le début. Payen (2) fut le premier chimiste qui réfuta très énergiquement cette opinion. Il soutint que, ni sous l'influence de l'acide, ni sous l'influence de la diastase, l'amidon ne se dédoublait comme l'entendait Musculus, mais qu'au contraire il se transformait graduellement; que, quand on employait la diastase, le sucre formé empêchait la transformation ultérieure de la dextrine; que, après l'élimination du sucre, l'action de la diastase recommençait.

Musculus répondit plus tard (3) à Payen, lequel répliqua par de nouveaux arguments en 1865 et en 1866 (4).

Philipp (5) en 1867, Schwarzer (6) en 1870, se rangent à l'opinion de Payen. O'Sullivan, dans ses Mémoires (7) parus de 1872 à 1876, revendique pour l'acide sulfu-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 203.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 1217.

(3) *Ibid.*, t. LIV, p. 194.

(4) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. IV, p. 286; t. VII, p. 382.

(5) *Zeitschrift für Chemie*, t. X, p. 400.

(6) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. I, p. 212.

(7) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. X, p. 579; 3e série, t. I, p. 487; t. II, p. 125.

rique et la diastase un mode d'action semblable ou analogue à celui que Musculus leur avait attribué; Brown et Heron ([1]) ne plaident que pour la diastase et, en ce qui la concerne, ils se rangent eux aussi à cet avis.

Je ne signale qu'une petite partie de tout ce qui a été écrit sur ce sujet litigieux. Ces quelques indications des opinions contradictoires discutées depuis longtemps déjà suffisent pour montrer que la question ainsi débattue n'est pas facile à résoudre.

Désirant découvrir la véritable marche de ces réactions, je me suis mis à l'œuvre, il y a cinq ans environ. Les diverses expériences que j'ai faites dans ce laps de temps ont eu des résultats fort divers et très souvent contraires à toutes mes prévisions, à tel point que j'ai plus d'une fois été tenté d'abandonner tout le travail et de consacrer mes efforts à des problèmes dont la solution parût moins incertaine. Ce qui me confirma dans cette disposition, ce fut la publication de Soxhlet ([2]), qui démontrait l'inexactitude de la méthode de Fehling pour le dosage du sucre, et qui, par suite, enlevait à peu près toute valeur à des séries entières d'expériences que j'avais déjà exécutées.

Après avoir longtemps réfléchi, je résolus de remettre à plus tard l'étude de la réaction de la diastase et des acides étendus sur l'amidon et de me borner d'abord à déterminer exactement les principaux caractères analytiques de tous les corps intéressés dans cette réaction.

Fidèle à cette résolution, j'ai étudié successivement, dans la mesure qui me paraissait nécessaire, en premier lieu, les produits initials et les produits ultimes de la réaction, c'est-à-dire l'amidon et la dextrose, en second lieu, les produits intermédiaires, tels que l'amidon soluble, la dextrine et la maltose, et ce n'est qu'ensuite que je me suis mis à

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXCIX, p. 165.

([2]) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXI, p. 227 et suiv.

observer la manière dont réagissent les acides étendus : je l'ai déterminée avec la plus grande exactitude possible.

J'ai déjà publié, il y a quelque temps, les premiers résultats sur lesquels repose mon Travail : la composition élémentaire de l'amidon et le dosage du sucre qui se produit lors de sa transformation complète par les acides [1]. De même, dans le *Repertorium für analytische Chemie*, j'ai donné récemment l'analyse élémentaire de l'amidon et de la dextrose. Mais, comme cette dernière revue n'a qu'un petit nombre de lecteurs, et que de plus je désire présenter ici un Travail complet, je vais reproduire les résultats déjà publiés.

PREMIÈRE PARTIE.

DÉTERMINATION DES CARACTÈRES ANALYTIQUES LES PLUS IMPORTANTS DES CORPS EN QUESTION.

I. — L'AMIDON.

Comme, depuis la publication que j'ai faite dans le *Repertorium für analytische Chemie*, il n'est pas survenu de perfectionnement essentiel dans le dosage de l'amidon, je donnerai presque textuellement le Mémoire que j'ai déjà cité.

Si l'on considère les méthodes indiquées dans les Traités pour le dosage de l'amidon, on trouve qu'elles consistent, pour la plupart, en une transformation de l'amidon en dextrose (glucose, sucre d'amidon) par l'acide *sulfurique* étendu. Or Allihn a démontré, dans un Travail très beau et très approfondi, sur la saccharification [3],

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXV, p. 348, et t. XXVI, p. 324.

(2) *Repertorium für analytische Chemie*, p. 274 et p. 309; 1881.

(3) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXII, p. 50.

que, dans les conditions ordinaires de l'analyse de l'amidon, il n'y a jamais saccharification complète, mais que, dans le cas le plus favorable, il y a transformation de 95 pour 100 de l'amidon.

Les expériences que j'ai faites dans le même sens ont donné exactement le même résultat. Je les ferai connaître plus loin. Quoi qu'il en soit, il est certain que la saccharification de l'amidon par l'acide sulfurique étendu est complètement impraticable pour l'analyse.

Mais il y a une méthode de saccharification qui permet de transformer tout l'amidon en dextrose et d'obtenir la quantité calculée théoriquement.

Cette méthode est celle de Sachsse; elle a été décrite en détail dans le *Chemisches Centrallblatt* de 1877, p. 732. Elle repose sur l'emploi de l'acide chlorhydrique pour l'hydratation de l'amidon. Voici la manière d'opérer. On chauffe, trois heures durant, à l'eau bouillante, dans un ballon muni d'un tube réfrigérant à reflux, de 1^{m} à $1^{m},50$ de long, $2^{gr},5$ à 3^{gr} d'amidon desséché entre 100° et 110° (1) et 200^{cc} d'eau avec 20^{cc} d'acide chlorhydrique de densité 1,125. Lorsque la réaction est terminée, on a un liquide incolore, renfermant quelques flocons d'un résidu incolore, constitué essentiellement par de la membrane cellulaire.

Pour doser ce résidu insoluble, on le recueille sur un filtre d'amiante, de Soxhlet, on le lave avec soin, on le dessèche à 100° et on le pèse. On réunit les liqueurs filtrées, on les neutralise avec soin par la lessive de potasse, on les amène à un volume déterminé, et l'on dose le sucre au moyen d'une liqueur titrée. La méthode de Sachsse, en tant qu'elle conserve la saccharification elle-même, est entièrement digne de confiance. En est-il de même pour le dosage

(1) Cette température est insuffisante pour la saccharification complète : je le démontre plus loin.

volumétrique du sucre, tel que le pratique ce chimiste? Je laisse la question en suspens. Tout ce qui est certain d'après mes recherches, c'est que l'assertion émise par Sachsse, en raison des expériences qu'il a publiées dans la revue que j'ai indiquée et d'après lesquelles la formule de l'amidon n'est pas $C^6H^{10}O^5$, mais, comme Nägeli l'avait déjà admis, $C^{36}H^{62}O^{31}$, ne concorde pas avec les faits que j'ai trouvés au sujet de la saccharification ; car, d'abord, dans toutes les saccharifications, même opérées avec l'acide sulfurique, j'ai observé finalement le pouvoir rotatoire des solutions calculé théoriquement et la teneur en sucre calculée (d'après la densité), et, en second lieu, par le traitement à l'acide chlorhydrique d'après le procédé de Sachsse que j'ai indiqué et le dosage ultérieur du sucre au moyen de la méthode gravimétrique d'Allihn, j'ai toujours obtenu très approximativement la quantité de dextrose qui aurait dû se produire d'après l'équation

$$\underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Amidon.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Dextrose.}},$$

c'est-à-dire pour 100 parties d'amidon 111,1 parties de dextrose.

Les différences que présentent les résultats obtenus par Sachsse proviennent vraisemblablement de ses dosages de sucre et d'insuffisance de dessiccation de ses échantillons. Le premier point, c'est-à-dire l'exécution des dosages de sucre, a été élucidé dans ces derniers temps par les travaux approfondis de M. Soxhlet et plus tard il a été complété par le travail d'Allihn ; je vais entrer dans quelques détails sur le second, c'est-à-dire sur la température convenable pour la dessiccation de l'amidon.

Pour analyser exactement l'amidon, il faut opérer les dosages suivants :

1° Le dosage de la substance sèche ou de l'eau ;

2° Le dosage des éléments non combustibles (de la cendre);

3° Le dosage des substances insolubles dans les acides étendus (cellulose, substances azotées, etc.);

4° Le dosage du sucre résultant de la transformation de l'amidon par les acides étendus.

1° Le dosage de l'eau hygroscopique contenue dans l'amidon.

Le dosage de la quantité d'eau contenue dans l'amidon n'est pas aussi simple qu'il pourrait paraître au premier abord. Déjà Nägeli, dans ses Contributions à la connaissance du groupe de l'amidon, regrettait cette difficulté; tandis que Sachsse (à l'endroit indiqué, p. 733) se tire d'affaire simplement en desséchant entre 100° et 110° et trouve que, dans ces circonstances, la perte d'eau, pour divers échantillons du même amidon, est également élevée.

Allihn, qui touche le même sujet à l'endroit indiqué, p. 81, trouve qu'il ne suffit pas de dessécher ainsi entre 100° et 110°; il chauffe donc entre 115° et 120°, dans un courant d'hydrogène, ou à 114° dans un bain de chlorure d'ammonium. Avant de peser, il chasse l'hydrogène par de l'air sec, et c'est ainsi que les valeurs obtenues pour la substance ainsi desséchée étaient plus petites de 1 pour 100 environ que pour la substance desséchée entre 100° et 110°. Maschke [1] a trouvé des résultats analogues en chauffant l'amidon, pendant deux jours à 100°, jusqu'à constance de poids, puis en chauffant, une heure encore, à 150°; il y a eu alors une perte de poids d'environ 1 pour 100. Cette dernière expérience est peu probante. En tout cas, l'ensemble de ces données indique qu'il était extraordinairement important de fixer exactement la température nécessaire pour la dessiccation de l'amidon. Je vais maintenant exposer les expériences que j'ai faites à cet effet.

---

[1] *Journal für praktische Chemie*, t. LXI, p. 1.

A. *Amidon de pomme de terre.*

J'ai pris pour ces expériences un amidon de pomme de terre commercial, très pur, dont j'ai fait plus tard l'analyse complète. Je l'ai chauffé au bain d'hydrogène, comme tous les échantillons suivants, aux températures indiquées. Le bain d'hydrogène avait des parois doubles dont l'intervalle était rempli d'huile. La température était maintenue aussi constante que possible, à l'aide d'un régulateur de chaleur. Les échantillons restaient toujours douze à seize heures à la température indiquée et se refroidissaient dans des exsiccateurs remplis d'acide sulfurique concentré (1).

Échantillon n° 1.

8gr,023 d'amidon de pomme de terre desséché à l'air ont donné :

	Substance sèche.
A 100°	6gr,218
110	6,189
120	6,1805
130	6,158

Échantillon n° 2.

10gr,633 d'amidon de pomme de terre desséché à l'air ont donné :

	Substance sèche.
A 100°	8gr,228
110	8,200
120	8,188
130	8,160

(1) Le chlorure de calcium ne suffit pas quand il s'agit de dessécher complètement l'amidon. Tous les échantillons qui avaient été desséchés sur le chlorure de calcium contenaient une quantité d'eau très variable; souvent même des échantillons complètement secs ont absorbé de l'eau en restant au-dessus du $CaCl^2$.

Échantillon n° 3.

$9^{gr},264$ d'amidon de pomme de terre desséché à l'air ont donné :

	Substance sèche.
A 100°	7gr,171
110	7,138
120	7,138
130	7,117

Echantillon n° 4.

$7^{gr},678$ d'amidon de pomme de terre desséché à l'air ont donné :

	Substance sèche.
A 100°	5gr,933
110	5,922
120	5,909
130	5,898

B. *Amidon de riz.*

L'amidon dont je me suis servi avait été préparé avec l'amidon commercial dit rayonné. Je l'avais lavé avec de l'acide chlorhydrique étendu à 0,3 pour 100, puis avec de l'eau, puis avec de l'ammoniaque étendue, et, après avoir enlevé l'ammoniaque, j'avais lavé complètement avec de l'eau; cet amidon ne contenait que 0,04 pour 100.

Échantillon n° 1.

$5^{gr},227$ d'amidon de riz desséché à l'air ont donné :

	Substance sèche.
A 100°	4gr,332
110	4,322
120	4,304
130	4,291

Échantillon n° 2.

5gr,5485 d'amidon de riz desséché à l'air ont donné :

	Substance sèche.
A 100°	4gr,6035
110	4,5915
120	4,5765
130	4,5535

Échantillon n° 3.

4gr,2620 d'amidon de riz desséché à l'air ont donné :

	Substance sèche.
A 100°	3gr,5355
110	3,5215
120	3,5085
130	3,4970

C. *Amidon de blé.*

Cet amidon de blé avait été étudié par M. Schulze. Comme l'amidon de riz, il avait été soumis à un lavage préalable par l'acide chlorhydrique étendu, l'ammoniaque, etc. (1).

Comme M. Schulze se propose de publier son travail *in extenso,* je donne, dans le Tableau suivant, les résultats de ses expériences, sans les valeurs numériques à l'appui.

---

(1) On a examiné au microscope toutes les espèces d'amidon étudiées pour s'assurer qu'elles ne contenaient pas d'amidon d'autre origine.

TABLEAU DE LA MANIÈRE DONT SE COMPORTENT LES TROIS ESPÈCES D'AMIDON A DES TEMPÉRATURES COMPRISES ENTRE 100° ET 130°.

Numéro de l'échantillon.	Perte d'eau à 100°.	Différence entre 100° et 110°.	Perte d'eau à 110°.	Différence entre 110° et 120°.	Perte d'eau à 120°.	Différence entre 120° et 130°.	Perte d'eau à 130°.
			A. *Fécule de pomme de terre.*				
I.....	22,51	0,35	22,86	0,19	22,97	0,28	23,25
II.....	22,62	0,27	22,89	0,06	22,95	0,31	23,26
III.....	22,60	0,35	22,95	0,00!	22,95	0,23	23,18
IV.....	22,73	0,14	22,87	0,17	23,04	0,14	23,18
			B. *Amidon de riz.*				
I.....	17,123	0,191	17,314	0,345	17,659	0,248	17,907
II.....	17,032	0,216	17,248	0,330	17,518	0,415	17,933
III.....	17,046	0,329	17,375	0,305	17,680	0,270	17,950
			C. *Amidon de blé.*				
I.....	19,608	0,126	19,734	0,328	20,062	0,369	20,428
II.....	19,559	0,225	19,781	0,369	20,150	0,175	20,325
III.....	19,635	0,263	19,898	0,298	20,196	0,245	20,441

Dans tous les essais de dessiccation cités ici, la teneur en eau pour chaque température était constante, de sorte que les analystes pouvaient (et c'est ce qu'ils faisaient généralement) choisir la température au-dessus de 100°, à laquelle il leur plaisait d'opérer leurs dosages. Il n'y avait donc jusqu'alors rien de fixé à cet égard.

Or j'ai trouvé qu'au-dessus de 120° les spécimens essayés commencent à jaunir, et qu'à 125° la couleur jaune devient plus foncée; la décomposition est donc plus profonde à cette température. En outre, en observant attentivement le Tableau que je viens de présenter, on remarque que c'est à 120° que la perte d'eau des divers échantillons paraît le plus constante, car les teneurs en eau des divers échantillons de la même espèce d'amidon sont plus rapprochées qu'à toute autre température.

Si l'on ajoute ce fait, également constaté par des analyses soignées, que l'amidon desséché à une température de 120° est celui dont la saccharification fournit les valeurs de réduction les plus élevées, mais qu'un amidon

desséché à une température plus haute fournit des nombres plus faibles, il sera prouvé incontestablement que la dessiccation complète de l'amidon ne peut se produire qu'à 120° et qu'il faut se garder d'employer de plus hautes températures.

La dépense de temps et de travail que j'ai consacrée, avec l'aide de M. Schulze, à l'établissement de ce fait paraîtrait presque exagérée ridiculement, s'il ne s'agissait pas précisément de l'amidon et si nombre de travaux exécutés avant ces expériences n'avaient pas perdu toute valeur, précisément parce qu'on ne connaissait pas la température de dessiccation.

2° Incinération.

La méthode que j'ai employée pour incinérer l'amidon est la méthode dont on se sert toujours. Je pesais l'amidon, je le desséchais à l'air, je le carbonisais dans la capsule de platine et je calcinais avec précaution dans le moufle, de manière à produire l'incinération complète.

3° Dosage et propriétés du résidu insoluble dans les acides.

Quand on saccharifie les diverses espèces d'amidon par les acides, il reste toujours un résidu insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, que l'on note généralement comme étant de la cellulose d'amidon. J'ai trouvé que cette substance est soluble, en grande partie, dans l'alcool et dans l'éther et que la partie soluble présente une consistance graisseuse.

Pour doser ce résidu et pour en tenir compte dans l'analyse de l'amidon, on se sert du procédé d'Allihn : on filtre le liquide interverti, on recueille le résidu sur de l'amiante, on le lave soigneusement avec de l'eau, on le dessèche entre 100° et 110°, puis on le pèse.

4° La saccharification et la méthode de réduction employée pour le dosage de la dextrose.

J'ai déjà fait observer, dans l'Introduction à ce Mémoire, que l'inversion de l'amidon par l'acide chlorhydrique, annoncée par Sachsse, s'opère exactement quand on observe les proportions recommandées.

Pour doser le glucose formé dans cette transformation, j'ai employé la méthode gravimétrique d'Allihn (à l'endroit indiqué, p. 52) : cette méthode est celle qui donne les meilleurs résultats, en économisant le plus de temps, lorsqu'on observe toutes les précautions recommandées par Soxhlet [1]. Quand on a des solutions de sucre pures, les valeurs de réduction obtenues sont identiques avec celles qui ont été indiquées par Allihn. Quand, au contraire, les solutions sont souillées par d'autres corps, il faut, pour obtenir, par cette méthode, des résultats certains, réduire toute la solution de sucre employée ou, en d'autres termes, donner aux solutions à essayer une teneur d'environ 1 pour 100 de sucre réducteur.

On a également obtenu de bons résultats, dans la saccharification de la fécule, en employant des solutions étendues : c'est ce que prouvent les expériences que je vais communiquer. Il en est de même pour l'amidon de riz. Par contre, M. Schulze, à qui j'ai confié les expériences sur la saccharification de l'amidon de blé, a rencontré des irrégularités de réduction qui ne s'expliquent que par la présence d'un corps réducteur existant dans cet amidon ou formé avec le sucre lors de l'inversion par les acides. Les nombres ont été trop élevés lorsqu'on a employé des solutions étendues, et ils ne se sont rapprochés des valeurs théoriques que quand on a employé des solutions à peu

---

[1] Le procédé de titrage de Soxhlet est très exact, mais il prend un peu trop de temps.

près à 1 pour 100, de sorte qu'il ne pourrait plus survenir d'*arrière-réduction* (*Nachreduction*) : c'est le nom qu'Allihn donne à ce phénomène.

Pour confirmer à nouveau les assertions exprimées en divers endroits du Mémoire, je donne ici l'analyse complète de l'amidon de pomme de terre, analyse dont il a déjà été question plus haut, à propos du dosage de l'eau.

Teneur en eau.

La perte d'eau à 120°, calculée d'après les quatre analyses (*voir* plus haut), était de 22,98 pour 100.

Cendre.

I. $12^{gr},1965$ d'amidon desséché à l'air ont donné $0^{gr},0325$ de cendre, soit 0,267 pour 100.

II. $9^{gr},668$ d'amidon desséché à l'air ont donné $0^{gr},0270$ de cendre, soit 0,279 pour 100.

Moyenne : 0,273 pour 100 de cendre.

Résidu insoluble dans les acides étendus.

Le dosage du résidu insoluble a été exécuté, dans de plus grandes expériences, avec le même amidon de pomme de terre.

I. $61^{gr},75$ ont donné $0^{gr},155$ de résidu insoluble, soit $0^{gr},251$ pour 100.

II. $61^{gr},65$ ont donné $0^{gr},150$ de résidu insoluble, soit 0,243 pour 100.

Moyenne : 0,247 pour 100 de résidu insoluble.

Dosage de la quantité de sucre formée par inversion.

I. $3^{gr},097$ d'amidon desséché à l'air ont été chauffés, pendant trois heures, au bain-marie, avec 200^{cc} d'eau et 20^{cc} d'acide chlorhydrique de densité 1,125; la solution a été diluée jusqu'à 500^{cc} et réduite, par 25^{cc}, selon le procédé d'Allihn.

25^{cc} ont donné en moyenne, dans trois expériences, 254^{mgr} de Cu $= 131^{mgr},35$ de sucre dans 500^{cc}, soit

$$20 \times 131,35 = 2^{mgr},627$$

de sucre.

Comme $111^{gr},1$ de sucre correspondent à 100^{gr} d'amidon absolument pur, $2^{gr},627$ de sucre correspondent à $2^{gr},355$ d'amidon, soit 76,04 pour 100.

II. $3^{gr},225$ d'amidon desséché à l'air ont été traités de la même manière que l'échantillon I. 25^{cc} ont donné en moyenne 226^{mgr} de cuivre : d'où l'on calcule $2^{gr},756$ de sucre dans 500^{cc}.

$2^{gr},756$ de sucre correspondent à $2^{gr},472$ d'amidon, soit 76,65 pour 100.

III. $3^{gr},0145$ d'amidon desséché à l'air ont été traités comme l'échantillon I. 25^{cc} ont donné, comme moyenne de quatre expériences, 248^{mgr} de cuivre : d'où l'on calcule $2^{gr},562$ de cuivre dans 500^{cc}.

$2^{gr},562$ de sucre correspondent à $2^{gr},306$ d'amidon, soit 76,50 pour 100.

La moyenne des trois dosages est donc égale à 76,4 pour 100, et l'amidon à la composition suivante :

Amidon pur.....	76,400
Résidu insoluble.....	0,247
Cendre	0,273
Eau.....	22,980
	99,900

Je ferai remarquer enfin que, dans tous les dosages concernant l'amidon, à l'exemple d'Allihn, je me sers de la substance desséchée à l'air et je détermine la teneur en eau par un essai particulier. L'amidon sec est tellement hygrocopique qu'il est impossible de le doser convenablement dans des vases ouverts ou dans des vases fermant mal : c'est ce qui résulte déjà de l'expérience citée plus haut dans la note.

II. — LA DEXTROSE (SUCRE DE RAISIN).

Les propriétés du sucre de raisin, en tant qu'elles sont intéressantes pour le présent travail, ressortent des résultats expérimentaux que j'ai déjà publiés en 1881. Comme je n'ai pas trouvé de faits nouveaux remarquables sur ce

sujet, je puis répéter exactement ce que j'ai dit à cette époque; il me suffira d'ajouter quelques mots.

a. La densité des solutions aqueuses de dextrose.

Bien qu'il y ait çà et là des indications sur la densité des solutions aqueuses de dextrose, j'ai préféré fixer par des expériences personnelles les densités correspondant aux diverses teneurs.

Ce qui m'y a particulièrement déterminé, c'est qu'on ne connaît bien la dextrose véritablement pure que depuis les travaux de Tollens (1) et de Soxhlet (2). Pour moi, il s'agissait surtout de déterminer très soigneusement la densité des solutions de sucre à 10 et à 11 pour 100 et d'obtenir ainsi un nombre d'une exactitude incontestable, qui pût servir pour calculer les produits de transformation de l'amidon existant dans une solution.

Les déterminations effectuées par Tollens (3) dans ses minutieuses recherches sur le pouvoir rotatoire de la dextrose m'ont été très utiles, car j'en ai pu déduire par le calcul les densités à 17°,5 pour l'unité de volume (100^{cc}). En outre, les expériences que j'ai faites moi-même avec 5^{gr} à 10^{gr} de dextrose, préparée soit avec du sucre de betterave, soit avec de l'amidon, m'ont fourni les nombres nécessaires pour dresser le Tableau qu'on va trouver plus loin. Il me faudrait trop de place pour donner les détail numériques de la transformation des nombres de Tollens et ceux de mes propres expériences. L'exactitude des déterminations que j'ai exécutées ressortait déjà de leur représentation graphique; les densités étant prises pour ordonnées, les teneurs en sucre pour abscisses, j'obtenais une ligne droite. Cette ligne ne présentait un léger écart

(1) *Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft*, p. 1531; 1876.
(2) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXI, p. 227 et suivantes.
(3) *Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft*, p. 1537; 1876.

que dans la partie supérieure, au delà de 30 pour 100.

Les dix dosages auxquels j'ai emprunté le nombre le plus important pour moi, c'est-à-dire la densité de la solution de sucre à 10 pour 100 (10^{gr} dans 100^{cc}) à $17^{\circ},5$, m'ont fourni les valeurs numériques suivantes :

Expériences.	Densité.	
2	1,03818	Tollens.
3	1,03833	
4	1,03836	
5	1,03811	
27	1,03793	Salomon.
28	1,03800	
29	1,03795	
30	1,03793	
32	1,03811	
34	1,03824	Schulze.

La moyenne est 1,03811 ; j'ai donc adopté ce nombre comme étant celui qui se rapproche le plus de la valeur véritable.

Il faut noter que la dextrose employée pour les expériences avait été desséchée, vingt-quatre à trente-six heures, jusqu'à constance de poids entre 100° et 110°, et qu'avant de la peser je la laissais refroidir au-dessus de l'acide sulfurique. Je dissolvais ensuite dans un matras de 50^{cc} ou 100^{cc} cette dextrose absolument anhydre, et je déterminais la densité après avoir réglé la température à $17^{\circ},5$. Presque toujours je contrôlais par la détermination du pouvoir réducteur et par la polarisation la quantité de sucre qui se trouvait dans la solution.

D'après dix expériences que j'ai faites moi-même et d'après les nombres empruntés à Tollens, j'ai calculé les nombres du Tableau suivant :

Tableau pour déterminer le nombre de grammes de dextrose anhydre contenus dans 100^{cc} *d'une solution aqueuse de densité connue, à* 17°,5, *la densité de l'eau à* 17°,5 *étant égale à* 1.

Grammes de dextrose.	Densité.	Grammes de dextrose.	Densité.
1.....	1,00375	31.....	1,1170
2.....	1,0075	32.....	1,1205
3.....	1,0115	33.....	1,1240
4.....	1,0153	34.....	1,1275
5.....	1,0192	35.....	1,1310
6.....	1,0230	36.....	1,1348
7.....	1,0267	37.....	1,1383
8.....	1,0305	38.....	1,1420
9.....	1,0342	39.....	1,1456
10.....	1,0381	40.....	1,1494
11.....	1,0420	41.....	1,1530
12.....	1,0457	42.....	1,1568
13.....	1,0495	43.....	1,1605
14.....	1,0533	44.....	1,1643
15.....	1,0571	45.....	1,1680
16.....	1,0610	46.....	1,1716
17.....	1,0649	47.....	1,1753
18.....	1,0687	48.....	1,1790
19.....	1,0725	49.....	1,1825
20.....	1,0762	50.....	1,1863
21.....	1,0800	51.....	1,1900
22.....	1,0838	52.....	1,1935
23.....	1,0876	53.....	1,1968
24.....	1,0910	54.....	1,2005
25.....	1,0946	55.....	1,2040
26.....	1,0985	56.....	1,2075
27.....	1,1020	57.....	1,2110
28.....	1,1058	58.....	1,2148
29.....	1,1095	59.....	1,2183
30.....	1,1130	60.....	1,2218

Pour prévenir toute erreur dans l'emploi de cette Table, je ferai observer encore une fois qu'elle permet de trouver au moyen de la densité d'une solution de dextrose, déterminée à 17°,5, le nombre de grammes qui sont contenus dans 100^{cc} de solution. Pour déterminer à l'aide de ce Tableau le nombre de grammes de sucre qui se trouvent dans 100^{gr} d'une solution de ce corps, il suffit de diviser par la densité de cette solution la teneur en sucre déterminée pour 100^{cc}.

Pour donner un exemple de ce calcul et pour prouver en même temps l'exactitude du Tableau, on peut présenter deux observations que Soxhlet [1] a exécutées en déterminant le pouvoir rotatoire du glucose. Voici ce que Soxhlet a trouvé :

Expérience n° I.

La densité d'une solution qui contenait, pour 100^{gr}, 18^{gr},6196 de glucose était de 1,0756 à 17°,5.

Expérience n° II.

La densité d'une solution qui contenait, pour 100^{gr}, 18^{gr},591 de glucose était de 1,076 à 17°,5.

Si l'on cherche dans le Tableau la densité 1,0760, on trouve qu'à cette densité correspond une teneur de 20^{gr} de sucre pour 100^{cc} de solution.

Or 100^{cc} pèsent 107^{gr},62 ; 107^{gr},62 de solution contiennent donc 20^{gr} de sucre, et 100^{gr} de la solution contiennent $\frac{20}{107,62} \times 100 = 18^{gr},59$, c'est-à-dire exactement la quantité de sucre trouvée par Soxhlet dans l'expérience II. Les nombreuses expériences de Tollens, de Soxhlet et de moi-même, expériences qui ont fourni les valeurs du présent Tableau, sont assez nombreuses pour m'autoriser à

(1) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXI, p. 252.

dire qu'il mérite confiance et que tous les Tableaux analogues que l'on a dressés jusqu'à ce jour pour le sucre de raisin doivent être corrigés d'après celui-là.

Le Tableau qui a été composé par Hoffmann, Graham et Redwood et qui se trouve dans un grand nombre de Traités et de Manuels (par exemple, Muspratt) contient des densités [1] un peu trop élevées. Par contre, mes nombres concordent parfaitement avec les valeurs trouvées par W. Schulze [2] pour les quantités d'extrait que contiennent les moûts de bière, ce qui paraît justifier une ancienne opinion selon laquelle, à concentration égale, ces solutions du sucre de raisin et de l'extrait de moût ont même densité.

b. Réaction de la dextrose sur la solution alcaline de cuivre. — On avait déjà observé autrefois que le pouvoir réducteur du sucre de raisin sur la solution de Fehling n'est pas absolument constant, mais qu'il est modifié par la concentration des liquides; on accordait cependant peu d'attention à ce fait, et, d'après les déterminations de Fehling, on admettait généralement que 1 molécule de sucre de raisin réduit à peu près 5 molécules d'oxyde de cuivre.

C'est alors que Soxhlet [3] consacra au pouvoir réducteur des espèces de sucre les plus importantes un travail excessivement approfondi et minutieux que j'ai déjà mentionné et qui donna des résultats en contradiction complète avec ce qu'on admettait généralement.

Comme il est intéressant de connaître la loi qui préside à ces réductions, je commencerai par rappeler les conclu-

(1) J'ai déjà signalé plus haut qu'on ne connaît que depuis quelque temps les méthodes de préparation de la dextrose véritablement pure. Les expériences de Hofmann, Graham et Redwood sont de l'année 1852.

(2) *Zeitschrift für das gesammte Brauwesen*, p. 19 et suivantes; 1878.

(3) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXI, p. 227 et suivantes.

sions générales que Soxhlet a tirées de ses recherches. Soxhlet dit, page 289 : « Les recherches que j'ai communiquées précédemment ont donné les deux principaux résultats que voici :

1° Chacune des espèces de sucre examinées, sucre interverti, sucre de raisin (dextrose), sucre de lait, lactose et maltose, a un autre pouvoir réducteur pour les solutions alcalines de cuivre.

2° Le pouvoir réducteur du sucre sur le cuivre n'est pas constant, mais variable. Il dépend :

a. De la concentration des solutions qui réagissent;

b. De la quantité du cuivre en solution.

Généralement les deux facteurs mentionnés en *a* et *b* gouvernent le pouvoir réducteur.

Lorsque ces résultats furent connus, il fallut naturellement abandonner l'ancien mode de dosage du sucre par le procédé de Fehling, et, en effet, toutes les personnes qui se sont occupées longtemps de réductions de l'espèce en question connaissent le sentiment d'incertitude que laissaient ces titrages. Avec quelque soin que l'on opérât, les résultats étaient toujours variables.

Considérant les faits mentionnés plus haut, Soxhlet a essayé de corriger la méthode de dosage du sucre fondée sur l'action réductrice des diverses espèces de sucre ; il a trouvé, en effet, un procédé qui fournit des résultats dignes de confiance. Il l'a exposé en détail, à l'endroit indiqué, pages 295 et suivantes. Ce procédé exact prend malheureusement beaucoup de temps. C'est pourquoi j'ai donné la préférence à la méthode d'Allihn [1], qui évite toutes les erreurs découvertes par Soxhlet dans la méthode de Fehling.

Je vais donner quelques-uns des essais que j'ai faits moi-même pour me convaincre de l'exactitude du procédé

---

[1] *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXII, p. 52.

d'Allihn et m'assurer de la confiance qu'il mérite. Un grand nombre d'autres essais ont été exécutés, sur mon indication, par les élèves du laboratoire de Chimie physiologique, et tous ces essais ont prouvé que *la méthode d'Allihn donne des résultats dignes de confiance quand on observe exactement les conditions indiquées et qu'il n'y a pas d'autre corps que le sucre de raisin.*

Expérience n° II.

Dextrose de sucre de betterave. On en a dissous $9^{gr},886$, de manière à former 100^{cc}; on a dilué 25^{cc} de cette solution de manière à former 250^{cc} et on les a traités d'après le procédé indiqué par Allihn à l'endroit indiqué, page 56. Cuivre précipité $= 459^{gr}$ (moyenne de quatre essais), ce qui correspond à $247^{mgr},5$ de sucre.

$$247,5 \times 40 = 9^{gr},900 \text{ de sucre} = 100,01 \text{ pour } 100.$$

Expérience n° X.

Dextrose de sucre de betterave, $6^{gr},8035$ de dextrose, desséchée entre 100° et 110°, puis refroidie au-dessus de H^2SO^4 et dissoute de manière à former 100^{cc} à 17°,5.

25^{cc} de la solution, contenant $1^{gr},70088$ de sucre, dilués de manière à former 175^{cc}.

25^{cc} de cette liqueur diluée, employés à la réduction, ont donné dans trois expériences 452^{mgr} de cuivre, ce qui correspond à $243^{mgr},4$ de sucre.

$$243,4 \times 7 = 1^{gr},7038 \text{ de dextrose} = 100,16 \text{ pour } 100.$$

Expérience n° IV.

D'après Soxhlet, dextrose de sucre de betterave, $5^{gr},065$ de sucre dissous de manière à former $49^{cc},894 = 10^{gr},1515$: 100^{cc}.

25^{cc} de solution ont été dilués de manière à former 250^{cc}; on a traité cette solution d'après la méthode d'Allihn, par dose de

25^{cc}. On a précipité ainsi 470^{mgr} de cuivre (en moyenne), ce qui correspond à 254^{mgr} de sucre.

$$254 \times 40 = 10^{gr},160 \text{ de sucre} = 100,08 \text{ pour } 100.$$

Expérience n° V.

Dextrose d'amidon. 4^{gr},8985 de sucre anhydre ont été dissous de manière à former 49^{cc},894 = 9^{gr},178 de sucre : 100^{cc}.

25^{cc} de cette solution ont été dilués de manière à former 250^{cc} et réduits d'aprés la méthode d'Allihn.

25^{cc} ont donné 451^{mgr} de cuivre = 242^{gr},8 de sucre.

$$242,8 \times 40 = 9^{gr},712 \text{ de sucre} = 98,9 \text{ pour } 100.$$

Expérience n° I.

Dextrose d'amidon, 9^{gr},409, dissoute dans 100^{cc}.

On a dilué 25^{cc} de cette solution de manière à former 250^{cc}. 25^{cc} de la liqueur diluée, traités par le procédé d'Allihn, ont donné 436^{mgr} de cuivre, ce qui correspond à 233^{mgr},9 de sucre.

$$233,9 \times 40 = 9^{gr},356 \text{ de sucre} = 99,44 \text{ pour } 100.$$

Dans tous les cas où je me suis servi de glucose pur, préparé d'après le procédé de Soxhlet, il y a eu concordance complète avec les valeurs déterminées par Allihn (expériences II et III).

J'avais préparé moi-même, en saccharifiant aussi complètement que possible de l'amidon (de riz) pur par de l'acide sulfurique étendu, le sucre d'amidon qui a servi aux expériences I et IV. Bien que je l'eusse purifié à plusieurs reprises, d'après le procédé de Tollens [1], les valeurs de réduction obtenues et le léger écart de polarisation observé prouvent qu'il est excessivement difficile d'obtenir ainsi un produit absolument pur.

En embrassant d'un coup d'œil toutes les observations que j'ai faites sur la méthode d'Allihn pendant les cen-

---

[1] *Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft*, p. 487; 1876.

taines d'essais qui ont été exécutées sous mes yeux et que j'ai exécutées moi-même, je constate que la méthode mérite toute confiance quand on se sert de solutions de dextrose pures. Cette méthode est absolument exacte quand les solutions contiennent près de 1 pour 100; quand les solutions sont très diluées, il arrive parfois que la valeur de réduction augmente; c'est surtout quand l'ébullition est retardée que la quantité de cuivre précipitée est supérieure à la quantité calculée (1).

Quand la dextrose est mélangée d'autres corps, il arrive souvent que, quand on chauffe longtemps, le pouvoir réducteur augmente, même lorsque les corps mélangés ne sont pas réducteurs par eux-mêmes. Il ne faut pas alors se borner à réduire autant que possible la durée de l'ébullition, mais il faut déterminer approximativement par des expériences préliminaires la teneur en sucre réducteur et d'après celle-ci diluer la solution, de telle sorte qu'il y ait à peu près 1^{gr} de dextrose dans 100^{cc}.

Par ces précautions on empêche qu'il ne reste après réduction un trop grand excès de solution de cuivre inaltérée et qu'il ne se produise le phénomène qu'Allihn appelle *réduction de la liqueur de Fehling par elle-même* (*Selbstreduction*).

c. *Action des solutions de dextrose sur la lumière polarisée.*

Tollens (2), dans ces derniers temps, a fait une étude approfondie des propriétés optiques des solutions aqueuses de dextrose : il a tronvé, pour le pouvoir rotatoire du glucose anhydre, dans les solutions de concentration moyenne (5^{gr} à 14^{gr} par 100^{cc}), $[\alpha]_D = 53^{\circ},1$, et il a con-

(1) C'est M. le Dr Allihn qui m'a signalé ce fait dans une lettre. Je l'ai constaté à plusieurs reprises.

(2) *Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft*, p. 1531; 1876.

staté que le pouvoir rotatoire augmente quand les solutions sont plus concentrées.

Soxhlet a trouvé (*voir*, p. 253, le Mémoire déjà indiqué) que la valeur indiquée par Tollens pour les solutions de sucre de raisin de 18,621 parties pour 100 (en poids) est trop élevée (de 0°,58); Brown et Heron disent aussi que le pouvoir rotatoire trouvé par eux pour les solutions contenant entre 5 et 10 pour 100 est plus petit (1) :

$$[\alpha]_j = 58^\circ,65 \text{ Brown et Heron,}$$
$$[\alpha]_j = 59^\circ,1 \text{ Tollens.}$$

Pour moi il s'agissait surtout de déterminer la valeur de polarisation véritablement exacte pour les solutions de sucre de 10 et 11 pour 100; par suite, j'ai dirigé mon attention exclusivement sur ce point.

MÉTHODE D'INVESTIGATION.

Mes expériences sur les propriétés optiques de la dextrose ont été exécutées avec un appareil Soleil-Ventzke-Scheibler, acheté chez Schmidt et Haensch à Berlin (2).

Pour déduire de ces observations les véritables degrés de polarisation, j'ai comparé mon appareil avec un polaristrobomètre Wild, acheté chez Hermann et Pfister, de Berne, et j'ai trouvé que 100 parties de l'échelle de mon appareil équivalent à 34°,46 $[\alpha]_D$ d'arc de cercle.

Je m'étais d'abord proposé de rapporter toutes les indications au rayon D de la lumière jaune du sodium et d'indiquer toujours le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$; mais ce

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXIX, p. 203.

(2) Dans la suite de mes recherches, j'ai remplacé l'appareil Soleil-Ventzke-Scheibler par un appareil à pénombre Jelett-Cornu. Au moyen de déterminations comparées, je me suis assuré que les deux appareils donnent des résultats d'une concordance presque absolue, de sorte qu'il n'y a pas lieu de faire des réductions spéciales; toutefois, dans la suite, j'ai toujours donné la préférence à l'appareil Jellett-Cornu, parce qu'il est plus sensible.

système aurait rendu très difficile la comparaison de mes travaux avec les belles recherches de Brown et de Héron (source indiquée), car ces investigateurs ont rapporté toutes leurs indications au rayon jaune moyen j.

On peut toujours recalculer la valeur de $[\alpha]_D$, pourvu que l'on n'emploie qu'une seule et même constante. Mais il est très difficile de transformer la rotation d'un rayon en la rotation d'un autre, car les divers observateurs donnent pour cela des valeurs très différentes ([1]); j'ai donc admis également ici le rapport indiqué par Brown et Heron dans leur Mémoire (p. 179, note)

$$[\alpha]_j : [\alpha]_D = 24 : 21,54,$$

ou

$$[\alpha]_D : [\alpha]_j = 1 : 1,1142.$$

D'après cette proportion, je trouve les degrés d'arc de cercle correspondant à 100 parties de l'échelle de mon appareil Soleil-Ventzke-Scheibler, $j = 38^\circ,4$. La valeur pour $[\alpha]_j$ a toujours été déterminée d'après la formule

$$[\alpha]_j = \frac{\alpha \times 0,384 \times 100}{l \times p},$$

dans laquelle $[\alpha]_j$ est le pouvoir rotatoire, α le nombre de degrés observé avec l'appareil Soleil-Ventzke-Scheibler, l la longueur du tube à observation en millimètres; p le poids de la substance sèche contenue dans 100^{cc} de la solution.

J'ai réuni ci-dessous les résultats qui ont été obtenus avec du glucose, préparé soit au moyen de sucre de betterave, soit par saccharification de l'amidon.

Expérience n° II.

Dextrose de sucre de betterave. $4^{gr},943$ de substance anhydre,

---

([1]) *Voir* LANDOLT, *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.* Brunswick, 1879, p. 43.

dissous de manière à former 50^{cc} et observés dans le tube de $0^{m},2$, ont présenté $30^{o},2$ S.-V.-S.

D'où

$$[\alpha]_j = 58^{o},65.$$

Expérience n° III.

Dextrose de sucre de betterave. $5^{gr},2545$ de substance anhydre, dissous de manière à former $49^{cc},894$ et observés dans le tube de $0^{m},2$, ont présenté $32^{o},2$ S.-V.-S.

D'où

$$[\alpha]_j = 58^{o},71.$$

Expérience n° IV.

Dextrose de sucre de betterave. $5^{gr},065$ de substance anhydre, dissous de manière à former $49^{cc},894$ et observés dans le tube de $0^{m},2$, ont présenté 31° S.-V.-S.

D'où

$$[\alpha]_j = 58^{o},63.$$

Expérience n° V.

Dextrose d'amidon. $9^{gr},8178$ de substance anhydre, dissous de manière à former 100^{cc}, ont présenté $30^{o},3$ S.-V.-S., dans le tube de $0^{m},2$.

D'où

$$[\alpha]_j = 59^{o},25.$$

Expérience n° VI.

Dextrose d'amidon. $9^{gr},949$, dissous de manière à former 100^{cc} et observés dans le tube de $0^{m},2$, ont présenté $30^{o},4$ S.-V.-S.,

D'où

$$[\alpha]_j = 58^{o},66.$$

Expérience n° IX.

Dextrose de sucre de betterave. $6^{gr},469$ de substance anhydre, dissous de manière à former 100^{cc} et observés dans le tube de $0^{m},2$. Pouvoir rotatoire trouvé : $19^{o},8$ S.-V.-S.

D'où

$$[\alpha]_j = 58^{o},77.$$

Si l'on néglige l'expérience n° V, faite avec du sucre d'amidon qui n'était pas entièrement pur, la moyenne des cinq autres expériences donne $[\alpha]_j = 58^\circ,68$ pour le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses de dextrose dont les concentrations sont de 10^{gr} à peu près et dont la température est de $17^\circ,5$. Cette valeur coïncide avec celle indiquée par Brown et Heron dans le Mémoire déjà indiqué : $[\alpha]_j = 58^\circ,65$.

En calculant la valeur de $[\alpha]_D$ d'après le pouvoir rotatoire des solutions de dextrose trouvé par Brown et Heron et par moi pour le rayon jaune moyen j, et en se servant de la proportion mentionnée plus haut,

$$[\alpha]_j : [\alpha]_D = 1,1142 : 1,$$

on trouve que le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ des solutions aqueuses de glucose de la concentration indiquée et à $17^\circ,5$ est

$$[\alpha]_D = 52^\circ,7.$$

En s'appuyant sur cette nouvelle étude des propriétés du glucose, on parvient à résoudre la question de la saccharification de l'amidon.

Voici des données analytiques solidement établies :

1° La dextrose se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool étendu.

2° La solution aqueuse d'iode ne produit pas de modification notable dans les solutions de ce sucre.

3° La densité d'une solution qui contient 10^{gr} de dextrose anhydre dans 100^{cc} est 1,0381.

4° La méthode d'Allihn convient pour déterminer le pouvoir réducteur de la dextrose.

5° Le pouvoir rotatoire de la dextrose pour le rayon polarisé est

$$\alpha_j = 58^\circ,68;$$

par suite, 1^{gr} de dextrose produit dans le tube de 200^{mm}

de l'appareil S.-V.-S. une rotation de 3,06 S.-V.-S. ou J.-C.

III. — LA MALTOSE.

La maltose a été isolée par de Saussure en 1819, étudiée et dénommée par Dubrunfaut en 1847. Oubliée ensuite complètement, elle fut remise en lumière par Sullivan, de 1872 à 1876.

Après les précieuses investigations d'O'Sullivan, de Brown et de Heron, et surtout après les recherches récentes de Soxhlet et de Meissl, c'eût été entreprendre un travail inutile que de consacrer à ce corps une étude plus approfondie. Les travaux que je viens de citer, notamment ceux de ces deux derniers auteurs, ont précisé toutes les données analytiques dont j'ai besoin pour mes expériences, et je les ai contrôlées par des expériences personnelles, faites avec de la maltose pure que M. le profeesseur Soxhlet avait eu l'obligeance de me donner. Cependant il était nécessaire, pour pouvoir insérer ces données dans le cadre de mon travail, de pouvoir leur donner une forme différente.

Généralités.

La maltose se dissout très facilement dans l'eau froide, comme dans l'eau chaude; elle se comporte comme un véritable sucre; desséchée à l'air, elle a la composition $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

Desséchée à 100° dans le vide, elle se transforme en maltose anhydre $C^{12}H^{22}O^{11}$. Les solutions aqueuses de maltose ne sont pas colorées par la solution d'iode; elles ne sont pas précipitées par l'alcool concentré.

Densité.

Les publications précédentes ne contiennent guère de renseignements sur la densité des solutions aqueuses de

maltose. Brown et Heron (1) ont donné une seule détermination. D'après cet unique essai, la densité d'une solution contenant 10^{gr} de maltose anhydre dans 100^{cc} serait de 1,039314 à 15°,5.

Pour me former une opinion certaine sur ce sujet, j'ai pris pour base de mes calculs les nombres incontestablement exacts que donne Meissl (2) dans son travail, et j'ai obtenu les résultats suivants :

Expérience n° I.

	Densité.
5^{gr},0437 de matière anhydre dissous à 17°,5; en tout 100^{cc}	1,019605
Par suite, pour 10^{gr} à 17°,5	1,03887

Expérience n° II.

	Densité.
10^{gr},0793 de maltose anhydre dissous à 17°,5; en tout 100^{cc}	1,03928
Par suite, pour 10^{gr}	1,03898

Expérience n° III.

	Densité.
20^{gr},10 de maltose anhydre dissous à 17°,5; en tout 100^{cc}	1,07777
Par suite, pour 10^{gr}	1,03865

Expérience n° IV.

	Densité.
20^{gr},125 de maltose anhydre dissous à 17°,5; en tout 100^{cc}	1,07779
Par suite, pour 10^{gr}	1,03865

Expérience n° V.

	Densité.
21^{gr},3115 de maltose anhydre dissous à 17°,5; en tout 100^{cc}	1,08281
Par suite, pour 10^{gr}	1,03885

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXIX, p. 201.
(2) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXV, p. 119.

Expérience n° VII.

	Densité.
38gr,892 de maltose anhydre dissous à 17°,5; en tout 100cc	1,14873
Par suite, pour 10gr	1,03825

Expérience n° VIII.

	Densité.
40gr,053 de maltose anhydre, dissous à 17°,5; en tout 100cc	1,15361
Par suite, pour 10gr	1,03835

Expérience n° IX.

	Densité.
40gr,371 de maltose anhydre, dissous à 17°,5; en tout 100cc	1,1550
Par suite, pour 10gr	1,0384

D'après ces dix expériences et d'après l'indication fournie par Brown, j'ai dressé le Tableau suivant :

Tableau pour déterminer le nombre de grammes de maltose contenus dans 100cc *de solution aqueuse à* 17°,5. (*Densité de l'eau à* 17°,5 = 1.)

Grammes de maltose.	Densité.	Grammes de maltose.	Densité.
1	1,00393	9	1,03515
2	1,00785	10	1,03900
3	1,01177	15	1,05827
4	1,01568	20	1,0774
5	1,01953	25	1,0965
6	1,02340	30	1,1155
7	1,02733	35	1,1344
8	1,03122	40	1,1532

Si l'on calcule, d'après les expériences, les facteurs correspondant aux diverses concentrations, on obtient les résultats suivants :

Pour	1^{gr}	dans 100^{cc}	39,3
»	5^{gr}	» 100^{cc}	39,15
»	10^{gr}	» 100^{cc}	38,98
»	20^{gr}	» 100^{cc}	38,73
»	40^{gr}	» 100^{cc}	38,36

On voit que la densité de la solution de maltose n'augmente pas exactement dans le même rapport que la concentration, mais que, quand la concentration augmente, la densité diminue peu à peu. D'autre part, les expériences de Meissl ont montré que l'augmentation de la concentration entraîne une diminution du pouvoir rotatoire, de sorte qu'il y a vraisemblablement une étroite connexion entre les deux phénomènes.

Propriétés optiques.

Les indications de Meissl sur ce sujet (dans le Mémoire déjà signalé) sont tellement précises qu'il m'a suffi de les transformer par le calcul pour obtenir les valeurs qui m'étaient nécessaires.

La rotation produite dans l'appareil Jellett-Cornu par 1^{gr} de maltose anhydre dans 100^{cc}, quand on emploie un tube de $0^{m},2$, est de 8°, d'après le calcul.

1^{gr} de maltose anhydre dans un tube de $0^{m},2$ donne une rotation de 8° J.-C.

Réaction avec la solution alcaline de cuivre.

Soxhlet, dans son Mémoire que j'ai déjà cité souvent [1], dit que le pouvoir réducteur des solutions de maltose à 1 pour 100 est de 113 de cuivre pour 100 de maltose anhydre, quand on fait bouillir pendant quatre minutes et qu'on se sert de solution de Fehling, non diluée. J'ai conservé ce rapport pour mes recherches.

---

[1] *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXI, p. 286.

Pour contrôler la valeur des nombres cités plus haut et déduits des expérieuces de Meissl et Soxhlet, j'ai fait, avec la matière qui m'avait été donnée par M. Soxhlet, quelques expériences, dans lesquelles M. P. Larios m'a très obligeamment aidé.

Expérience n° I.

$11^{gr},7195$ de maltose hydratée $= 11^{gr},102$ de substance sèche ont été dissous dans 100^{cc}.

a. Densité $= 1,04345$ *à* $17^{\circ},5$
(moyenne de deux déterminations).

Par conséquent le facteur pour $10^{gr} = 39,1$.

b. Pouvoir rotatoire.

Observé immédiatement après la dissolution, dans le tube J.-C., de $0^{m},2$	$85^{\circ},9$
Observé au bout de deux heures	$87,8$
» le lendemain	$88,7$

D'après ces observations on calcule que la rotation pour 1^{gr} de maltose dans 100^{cc} est de $7^{\circ},989$ J.-C.

c. Pouvoir réducteur.

25^{cc} de la solution primitive ont été dilués jusqu'à 250^{cc}, ce qui correspond à $1^{gr},1102$ de substance sèche dans 100^{cc}.

On a traité cette solution, par 25^{cc}, d'après le procédé d'Allihn. On a recueilli le sous-oxyde de cuivre immédiatement après l'ébullition.

Trouvé.	Cu.
Tube I	316^{mgr}
Tube II	317^{mgr}

	Cu.
Au bout de quatre minutes d'ébullition, le contenu du tube III a précipité	322^{mgr}
Au bout de quatre minutes d'ébullition, le contenu du tube IV a précipité	324^{mgr}

D'après ces résultats, on calcule qu'après une seule ébullition le pouvoir réducteur de 100 de maltose anhydre est de 114 de Cu, et que, après quatre minutes d'ébullition, le pouvoir réducteur de 100 de maltose anhydre est de 116 de Cu.

Par conséquent, lorsqu'on emploie le procédé d'Allihn, le pouvoir réducteur est très sensiblement égal à celui trouvé par Soxhlet.

Expérience n° II.

a. Densité.

$7^{gr},854$ de maltose, correspondant à $7^{gr},437$ de substance anhydre, ont été dissous dans 100^{cc}.

Densité trouvée à $17^{\circ},5 = 1,02886$.

Il résulte de là que le facteur pour 10^{gr} est 38,82.

b. Pouvoir rotatoire.

La solution dans le tube de J.-C., de $0^{m},1$, donne.....		30°
» » »	de $0^{m},2$, »	$59^{\circ},8$

En moyenne, $59^{\circ},9$ pour $0^{m},2$ de longueur de tube ou pour 1^{gr} de maltose anhydre, ce qui correspond à $8^{\circ},06$ J.-C. pour $0^{m},2$ de longueur de tube.

Je n'ai pas essayé le pouvoir réducteur de cette solution, parce que je n'ai pas pu continuer immédiatement le travail et que, au bout de quelques jours, lorsque est arrivé le moment de l'exécution, j'ai remarqué des phénomènes de décomposition dans le liquide.

En tout cas, ces quelques expériences ont démontré qu'on peut tranquillement employer les valeurs déduites des travaux de Meissl et de Soxhlet, et voici quels seraient les éléments analytiques de la maltose, éléments dont on pourrait avoir à tenir compte en étudiant la saccharification de l'amidon.

1° Solubilité dans l'eau et dans l'alcool concentré;

2° Insensibilité par rapport à l'iode;

3° 10^{gr} de maltose anhydre, dans 100^{cc} à 17°, 5, ont une densité de 1,0390;

4° 1^{gr} de maltose anhydre dans 100^{cc} produit une rotation de 8° dans le tube Jellett-Cornu (ou S.-V.-S.) de $0^{m},2$;

5° 1^{gr} de maltose anhydre correspond à $1^{gr},13$ de Cu.

IV. — AMIDON SOLUBLE.

Jacquelin (1) a trouvé en 1840 que, quand on chauffe de l'empois d'amidon à 150°, il se forme une substance qui est presque insoluble dans l'eau froide et qui se dissout facilement dans l'eau à 70°. Schulze (2) décrit ce même corps en 1848. Maschke (3) et Béchamp (4), ce dernier surtout, trouvent diverses méthodes pour préparer l'« amidon soluble »; ils l'obtiennent au moyen de l'acide nitrique concentré, de l'acide sulfurique, de l'acide acétique glacial, du chlorure de zinc et de la lessive de potasse. Plus tard, en 1856, Béchamp parle plus longuement des propriétés de l'amidon soluble; il dit que c'est un produit intermédiaire qui doit être placé à égale distance de l'amidon et de la dextrine, que ce corps est difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude : rotation du plan de polarisation, $\alpha = 211°$.

Musculus, en 1874, s'occupe de cette substance. Il la prépare en faisant bouillir de l'amidon avec de l'acide sulfurique étendu et en abandonnant la solution sirupeuse à un repos prolongé. Il l'a obtenue en grains de $0^{mm},01$ à $0^{mm},02$ de longueur. Musculus trouve qu'après dessiccation à 100° cet amidon est encore soluble dans l'eau; il constate que la rotation du plan de polarisation est à peu près quatre fois aussi considérable que celle du glucose.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXIII, p. 167.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XLIV, p. 178.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. LXI, p. 1.
(4) *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 653.

Plus tard, en 1879, Musculus précise un peu plus les propriétés de ce corps.

L'amidon soluble est insoluble dans l'eau entre 50° et 60°.

La solution est colorée en rouge par l'iode, la substance solide est colorée en bleu.

Rotation $\alpha = + 218°$.

Pouvoir réducteur $= + 6$ (glucose $= 100$).

Enfin, en 1880, Zulkowsky [1] aussi a préparé ce corps.

Zulkowsky a obtenu de l'amidon soluble en chauffant de l'amidon avec de la glycérine, entre 170° et 190°, et il a trouvé les résultats suivants :

1° L'« amidon soluble » est soluble dans l'eau;

2° La solution donne, après évaporation, un résidu dur, vitreux.

3° Ce corps devient insoluble par la dessiccation;

4° L'iode colore la solution en un violet magnifique;

5° L'eau de chaux et l'eau de baryte donnent des précipitations;

6° Le pouvoir rotatoire est $\alpha_j = 206°,8$.

Après cette courte revue des travaux que je connais, je vais communiquer des expériences que j'ai faites moi-même et qui m'ont conduit à rectifier quelques-unes des assertions précédentes.

Préparation de l'amidon soluble.

J'ai délayé 100^{gr} d'amidon de pomme de terre dans 5^{gr} d'acide sulfurique et 1^{lit} d'eau, puis j'ai fait bouillir le liquide au bain de sel pendant deux heures et demie.

Après le refroidissement, une petite partie de la matière a donné avec l'iode une coloration violet rouge. J'ai saturé la solution par le carbonate de baryte, je l'ai filtrée et je

---

(1) *Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft*, p. 1395; 1880.

l'ai un peu concentrée, puis je l'ai précipitée par l'alcool, j'ai dissous le précipité dans l'eau, j'ai précipité encore une fois, j'ai redissous dans l'eau, j'ai évaporé jusqu'à consistance sirupeuse et j'ai laissé refroidir.

Le lendemain, il s'était déposé une poudre blanche. J'ai examiné cette poudre au microscope : elle était composée de fines granulations blanches, présentant la plus grande analogie avec l'amylodextrine que Nägeli a représentée dans la *fig.* 2 de sa brochure (*Beiträge zur Kenntniss der Stärkegruppe*).

En faisant bouillir deux fois avec beaucoup d'eau froide, puis avec de l'alcool, enfin avec de l'éther, j'ai obtenu un produit complètement pur, que j'ai desséché à une température qui atteignit en dernier lieu 105° (1), jusqu'à constance de poids.

La solution dans laquelle s'était formé le dépôt contenait surtout de la dextrine; je l'ai traitée plus tard pour obtenir ce corps (*voir* plus loin).

Propriétés de l'amidon soluble.

Il forme une poudre blanche, fine, très volumineuse. Il est presque insoluble dans l'eau froide; il forme facilement avec l'eau chaude une solution claire, transparente, n'ayant pas du tout la consistance de l'empois, mais au contraire bien fluide. Après l'évaporation de la solution, il reste une masse cassante, transparente. Quand on commence par concentrer le liquide, puis qu'on le fait refroidir, une grande partie de l'amidon soluble se dépose bientôt sous forme de poudre blanche.

L'alcool produit, même dans les solutions diluées, un trouble permanent; le lendemain presque tout s'est déposé sous forme pulvérulente. Quand on ajoute l'alcool sans

(1) On ne pouvait pas monter à une température plus haute, car il se produisait un commencement de décomposition.

précaution, on obtient une masse mucilagineuse et filante.

La réaction avec la solution d'iode est intéressante. D'une part, la substance qu'on obtient en précipitant plusieurs fois par l'alcool produisait, en solution aqueuse, une coloration violet rouge avec l'iode; d'autre part, la solution du corps pur donne, par addition de solution d'iode, un liquide bleu foncé, d'une merveilleuse beauté.

Par conséquent « l'amidon soluble », dissous dans l'eau, donne une coloration bleu foncé pur, mais cette coloration est modifiée par la présence de la dextrine.

Parmi les autres propriétés, je signalerai encore que les solutions de la substance ne précipitent pas par le tannin. Par contre l'acétate de plomb produit un précipité très volumineux.

Densité.

Expérience n° I.

J'ai dissous dans de l'eau $2^{gr},215$ d'amidon soluble, absolument sec, et j'ai étendu la solution jusqu'à ce qu'elle formât 100^{cc} à $17^{\circ},5$. Trouvé : 1,00887. D'après ce résultat, on calcule que les solutions à 1 pour 100 ont une densité de 1,0040 à $17^{\circ},5$. De là le facteur 40.

Expérience n° II.

$3^{gr},995$ de substance absolument sèche ont été dissous dans 100^{cc}. Température : $17^{\circ},5$. Densité trouvée : 1,01606.

D'après ce résultat, on calcule pour les solutions à 1 pour 100 une densité de 1,00402 à $17^{\circ},5$. De là le facteur 40,2.

Pouvoir réducteur.

Contrairement à l'opinion de Musculus, je suis obligé de refuser à l'amidon soluble un pouvoir réducteur direct. Ses solutions à 1 pour 100, bouillies avec de la liqueur de Fehling, exactement comme on le fait dans la méthode de dosage du sucre d'Allihn, n'ont pas produit la moindre séparation de sous-oxyde de cuivre.

Pouvoir rotatoire.

La déviation du rayon polarisé, produite par l'amidon soluble, est excessivement grande. Mes expériences ont donné les valeurs suivantes :

Expérience n° I.

$2^{gr},215$ de substance absolument sèche, dissous dans 100^{cc} à $17^{\circ},5$. Observé dans l'appareil à pénombre Jellett-Cornu.

a. Tube de $0^{m},1$	$12^{\circ},2$	}	Moyennes de six lectures.
b. » » $0^{m},2$	$24^{\circ},4$		

A l'aide de ces données, on calcule α_j selon la formule

$$\alpha_j = \frac{\alpha \times 0,384 \times 100}{l.p},$$

dans laquelle α désigne la déviation observée, l la longueur du tube, p le poids, en grammes, de la substance dissoute dans 100^{cc}.

$$\alpha_j = + 211^{\circ},50,$$
$$\alpha D = + 189^{\circ},98,$$

si

$$\alpha_j = 1 : 1,1142.$$

Ou bien, comme $2^{gr},215$ d'amidon soluble, dissous dans 100^{cc} et placés dans un tube de $0^{m},2$, produisent une déviation de $+ 24^{\circ},4$, 1^{gr} de la même substance produit dans les mêmes conditions une déviation de $11^{\circ},01$; par conséquent,

1^{gr} d'amidon soluble $= 11^{\circ},01$ Jellett-Cornu.

Expérience n° II.

$3^{gr},995$ de substance, dissous dans 100^{cc} à $17^{\circ},5$, ont donné

a. $22^{\circ},05$ observés dans le tube Jellett-Cornu, de $0^{m},1$,
b. $44^{\circ},1$ » » » de $0^{m},2$.

Au moyen de ces données, et d'après la formule

$$\alpha_j = \frac{\alpha \times 0,384 \times 100}{l.p},$$

on calcule

$$\alpha_j = 211^\circ,97;$$

de plus, si

$$\alpha_j : \alpha_D = 1,1142 : 1,$$
$$\alpha_D = 190^\circ,24.$$

Ou bien, comme $3^{gr},995$ d'amidon soluble, dissous dans 100^{cc}, produisent une déviation de $44^\circ,1$ dans le tube de $0^m,2$, 1^{gr} dans les mêmes conditions doit produire une déviation de $11^\circ,01$; par conséquent :

1^{gr} d'amidon soluble donne $11^\circ,01$ Jellett-Cornu.

Voici donc les éléments analytiques de l'amidon soluble, à l'aide desquels on pourra se reconnaître au milieu des phénomènes de la saccharification.

1° L'amidon soluble, en solution aqueuse, est coloré en bleu foncé pur par l'iode.

2° L'amidon soluble, dans les conditions ordinairement observées avec la méthode d'Allihn, n'agit pas sur la liqueur de Fehling.

3° L'amidon soluble a, dans les solutions de faible concentration, une densité de 1,00401 pour 1^{gr} de substance sèche ; elle a donc le facteur 40,1.

4° L'amidon soluble produit, pour 1^{gr} de substance sèche, une déviation de $+11^\circ,01$ dans le tube Jellett-Cornu [1] de $0^m,2$.

---

[1] Il est désirable de vérifier le pouvoir rotatoire de l'amidon soluble. Mes solutions, quand elles étaient complètement refroidies, présentaient toujours un faible précipité. Je crois devoir admettre que l'amidon soluble et la dextrine ont le même pouvoir rotatoire.

V. — DEXTRINE.

La dextrine est le produit intermédiaire de la transformation de l'amidon en glucose; elle se rattache immédiatement à l'« amidon soluble », et par sa composition, comme par un grand nombre de propriétés, elle ressemble à ce dernier corps.

Les publications sur ce sujet sont si nombreuses et les opinions si divergentes que ce serait au moins une tâche ingrate de les examiner en détail; je me bornerai donc à jeter un rapide coup d'œil sur les travaux spéciaux et à en signaler les points principaux.

Dès les premières recherches sur les produits de la transformation de l'amidon par les acides étendus, on a observé qu'il se forme, en même temps que le sucre, une substance gommeuse. Biot et Persoz, qui ont étudié en 1844 les propriétés optiques de cette combinaison, ont trouvé que, au contraire de la gomme naturelle, cette substance dérive à droite le plan de polarisation de la lumière, et, en raison de ce fait, ils ont donné au produit en question le nom de *dextrine*. Quelques années auparavant, Payen avait déjà fait l'analyse élémentaire de la dextrine, et il avait trouvé pour ce corps la formule $C^{12}H^{20}O^{10}$ ($C^{6}H^{10}O^{5}$).

Les autres propriétés de la dextrine seraient depuis longtemps connues, s'il n'était pas excessivement difficile de la débarrasser du sucre qu'elle retient toujours. Cette difficulté est la cause des opinions très diverses qui ont cours au sujet de cette substance; les réactions plus ou moins variées de la solution d'iode et la plus ou moins grande quantité de glucose retenu ont fait croire à toute une série de dextrines différentes.

L'existence de ces différentes dextrines a été défendue, tout récemment encore, par nombre de chimistes, et surtout par Nägeli, Brücke, Musculus et Gruber, O'Sullivan, Herzfeld et Brown-Heron.

Musculus et Gruber, par exemple, ont admis les corps suivants comme produits de transformation de l'amidon.

1° Amidon soluble :

Pouvoir rotatoire.....	$\alpha = +218°$
» réducteur (glucose 100)	$+6$

2° Érythrodextrine, que l'iode colore en rouge ;

3° Achroodextrine α, que l'iode ne colore pas :

Pouvoir rotatoire.....	$\alpha = +210°$
» réducteur.....	$+12$

4° Achroodextrine β :

Pouvoir rotatoire.....	$\alpha = +190°$
» réducteur.....	$+12$

5° Achroodextrine γ :

Pouvoir rotatoire.....	$\alpha = +150°$
» réducteur.....	$+28$

6° Maltose :

Pouvoir rotatoire.....	$\alpha = +150°$
» réducteur.....	$+66$

7° Glucose :

Pouvoir rotatoire.....	$\alpha = +56°$
» réducteur.....	$+100$

Brown et Heron [1], qui dans leur grand travail sur les transformations de l'amidon par la diastase du malt se sont également occupés longuement de la dextrine, présentent même, à l'endroit indiqué (p. 242), une hypothèse d'après laquelle neuf dextrines différentes, ayant chacune un pouvoir rotatoire et un pouvoir réducteur différents, sont possibles, mais ensuite (p. 243), ils ajoutent cette réflexion, dont voici la traduction textuelle :

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXCIX, p. 165 et suivantes.

« A travers toute la série des transformations de l'amidon produites par l'extrait de malt dans les conditions les plus différentes, les résultats obtenus se sont toujours conciliés avec l'hypothèse que l'enlèvement de l'eau et le dédoublement de la molécule d'amidon soluble dépendent : 1° de la production d'un corps cristallisable, la maltose, dont le pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = 150°$ et dont le pouvoir réducteur par rapport au cuivre = 61; 2° de la production d'une série de corps non cristallisables, nommés dextrines, qui ont tous un seul et même pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = 216°$, mais qui n'ont pas de pouvoir réducteur. »

D'après tout ce que j'ai pu tirer du Travail de Brown et de Heron, ces chimistes, dans leurs calculs, ont suivi exclusivement cette hypothèse. J'espère prouver par mes expériences que la saccharification de l'amidon par l'acide sulfurique suit une marche analogue et que le mieux pour le moment est de s'en tenir à une seule dextrine en négligeant les autres, jusqu'à ce qu'on puisse les placer à côté de celle-là comme de véritables individus chimiques.

Je suis convaincu que ce qui fait croire si facilement à l'existence de nouveaux corps, ce sont les réactions si différentes de l'iode et que c'est encore davantage la difficulté que j'ai déjà signalée plus haut, de séparer le sucre, maltose ou dextrose; cette difficulté est, j'en suis persuadé, la principale cause de l'apparente complication de ces phénomènes, simples au fond.

La préparation de la dextrine à l'état de pureté est relativement facile, si l'on a soin de se servir d'acide sulfurique aussi étendu que possible et d'interrompre l'action de cet acide au bout de peu de temps.

C'est ainsi que j'ai obtenu une dextrine très pure, ne donnant plus qu'une coloration rouge avec l'iode : j'ai traité, à cet effet, la solution aqueuse B, qui était restée, lors de la préparation de l' « amidon soluble », décrite au Chapitre précédent.

Cette solution B a donné, avec la solution d'iode, une

coloration rouge brun foncé. Après un long repos, elle a abandonné encore un précipité blanc, pulvérulent, qui a été facilement reconnu comme étant de l' « amidon soluble »; ce précipité a donné, avec l'iode en solution aqueuse, une coloration violet rouge; le liquide séparé par filtration et contenant la dextrine a produit avec l'iode une coloration brun pur.

Cette solution ne réagissait en aucune façon sur la liqueur de Fehling; mais, pour obtenir une séparation aussi complète que possible, j'ai encore précipité deux fois, par l'alcool, la dextrine de ses solutions aqueuses. La première précipitation était fractionnée en ce sens que, pour éliminer aussi complètement que possible l'amidon soluble, j'enlevais isolément les parcelles précipitant à la première addition d'alcool et que je me servais du reste pour obtenir la dextrine pure.

Malheureusement la quantité de substance dont je disposais était un peu faible; cependant j'ai eu assez de matière pour déterminer les propriétés suivantes.

La dextrine, telle qu'elle reste après l'évaporation de la solution aqueuse au bain-marie, forme une masse visqueuse qui, après être restée longtemps au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide, devient dure, vitrée et cassante, de sorte qu'il est facile de broyer ce corps en une poudre fine [1].

Pouvoir réducteur.

Quand on verse une solution aqueuse, à 1 pour 100, de dextrine dans de la liqueur de Fehling bouillante, en observant les conditions recommandées par Allihn pour le dosage du sucre, il n'y a pas la moindre trace de séparation, mais le liquide reste complètement clair, même quand on

---

[1] La dextrine, contrairement à l'amidon soluble, lequel ne se dissout que dans l'eau chaude, est aussi facilement soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude.

le fait bouillir un peu longtemps (trois à quatre minutes environ).

La dextrine n'agit donc pas sur la liqueur de Fehling, dans les conditions ordinairement prescrites pour le dosage du sucre.

Réaction de la solution d'iode.

La solution aqueuse d'iode m'a donné immédiatement dans la solution de dextrine une coloration rouge brunâtre, qui cependant a disparu aussitôt et n'est devenue constante qu'après des affusions répétées du réactif.

Cette coloration n'avait aucun rapport avec la quantité de dextrine employée; je n'hésite donc pas à déclarer ici que cette coloration provient d'un léger reste d' « amidon soluble » retenu, ce qui s'explique aisément, par la dextrine.

On me répondra peut-être qu'elle est rouge brunâtre, et non violette ou bleue, comme l'est, d'après mes propres indications, celle de l'amidon soluble; mais tous les chimistes qui se sont occupés de l'amidon et de ses produits de transformation savent bien que la réaction de l'iode est à tous égards incertaine et variable. Elle dépend extraordinairement de la densité des solutions, du mode de préparation de la substance, et de beaucoup d'autres circonstances secondaires. En voici un exemple frappant : M. Schulze a autrefois obtenu une dextrine, dans le laboratoire de chimie technologique de Brunswick, en faisant réagir de l'acide acétique sur l'amidon (1).

Cette dextrine avait en général les propriétés de celle que je viens de décrire. De même que cette dernière, elle ne produisait pas le moindre changement dans la liqueur de Fehling; cependant, avec la solution d'iode, elle pro-

(1) M. Schulze étant entré dans l'industrie, ce travail, malheureusement, n'a pas encore été publié.

duisait dans la solution aqueuse une coloration rouge brun foncé.

Lorsque cette même dextrine eut été évaporée et qu'elle se fut desséchée pendant quelques semaines au-dessus de l'acide sulfurique, sa réaction avec l'iode fut toute différente, car dès lors la solution aqueuse donnait une coloration allant du bleu foncé au violet.

J'ai moi-même eu maintes fois l'occasion d'observer, pendant les cinq années qu'ont duré mes recherches sur les transformations de l'amidon, la facilité avec laquelle se modifient les phénomènes chromatiques de la réaction par l'iode. Je reviendrai encore une fois sur ce sujet.

Densité.

Je n'ai pu déterminer qu'une seule fois la densité de la solution aqueuse de dextrine; aussi cette valeur aurait-elle besoin d'être contrôlée par des expériences ultérieures.

$3^{gr},714$ de dextrine ont été dissous de manière à former 100^{cc} à $17^{\circ},5$. Densité $= 1,01411$.

De là résulte pour les solutions à 1 pour 100 la densité 1,0038, par conséquent le facteur 38 (1).

Pouvoir rotatoire.

J'ai trouvé pour le pouvoir rotatoire de la dextrine une valeur voisine de $\alpha_j = 216^{\circ}$, nombre donné par Brown et Heron, à l'endroit indiqué (p. 244). Malheureusement, comme pour la densité, je n'ai pu opérer qu'un petit nombre de déterminations, mon entrée dans l'industrie m'ayant empêché de poursuivre ces expériences d'un si grand intérêt dans la question de la transformation de l'a-

(1) Des expériences de saccharification que je donne plus loin, j'ai déduit, par cinq analyses concordantes, que la densité de la dextrine est 1,00$\frac{1}{10}$ pour 1^{gr} dissous dans 100^{cc}.

midon. J'espère qu'il se trouvera un chimiste pour terminer l'étude de la dextrine et de l' « amidon soluble ».

Ce ne sera certainement pas un travail ingrat.

Expérience n° I.

Solution neutre. $3^{gr},714$ de dextrine dissous, de manière à former 100^{cc} à $17^{\circ},5$.

Rotation dans le tube de $0^{m},1$.....	$20^{\circ},8$
Rotation dans le tube de $0^{m},2$.....	$41^{\circ},6$

Calculé d'après ce résultat :

$$\alpha_j = \frac{20,8 \times 0,384 \times 100}{100 \times 3,714},$$

$$(\alpha)_j = 215^{\circ},06.$$

1^{gr} de dextrine, dissous dans 100^{cc}, produit une rotation de $11^{\circ},2$ J.-C.

Expérience n° II.

Solution acide. — Comme il était intéressant de savoir si un acide étendu aurait quelque influence sur les propriétés optiques de la dextrine, j'ai fait avec le reste de la matière à ma disposition l'expérience suivante :

$1^{gr},064$ de dextrine ont été dissous dans de l'acide sulfurique à 0,4 pour 100, de manière à former 100^{cc} à $17^{\circ},5$.

a. Observé immédiatement après la dissolution :

Rotation dans le tube de $0^{m},1$.....	$+ 6^{\circ}$ J-C.
Rotation dans le tube de $0^{m},2$.....	$+ 12^{\circ}$ J-C.

Calculé d'après ce résultat

$$\alpha_j = 216^{\circ},5,$$

ou bien

1^{gr} de dextrine dissous dans 100^{cc} donne $11^{\circ},3$ dans le tube de $0^{m},2$.

b. Observé le lendemain :

Rotation dans le tube de $0^{m},1$	6,1
Rotation dans le tube de $0^{m},2$	$12^{\circ},2$

Calculé d'après ce résultat :

$$\alpha_j = 220^0,2,$$

ou

1^{gr} de dextrine, dissous dans 100^{cc} d'eau, tube de $0^m,2$, produit une rotation de $11^0,46$ J.-C.

L'augmentation du pouvoir rotatoire est-elle produite par l'influence de l'acide étendu, ou bien le pouvoir rotatoire de la dextrine immédiatement après la dissolution est-il plus petit et n'augmente-t-il qu'ensuite? Je n'ai pu le décider. En tout cas, on m'accordera le droit de conclure de ces expériences que le pouvoir rotatoire de ce corps $\alpha_j = 216^0$, conformément aux observations de Brown et de Héron, où $\alpha_j = 216^0,5$ comme je l'ai trouvé dans l'expérience II, et que par conséquent 1^{gr} de dextrine, dissous dans 100^{cc} et observé dans le tube de $0^m,2$, produit une déviation de $11^0,3$.

Je n'aurais pas pensé à prendre ces quelques expériences pour base de l'explication, que je donnerai plus loin, du phénomène de saccharification, si je n'avais pas eu encore d'autres preuves certaines de l'existence de semblables dextrines non réductrices.

D'abord, j'ai eu autrefois entre les mains environ 250^{gr} de la dextrine décrite plus haut, obtenue par l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'amidon, et j'ai pu en constater les propriétés générales : par ces propriétés comme par l'absence complète de réaction sur la liqueur de Fehling, elle correspondait absolument à la dextrine que j'ai préparée plus tard et que j'ai décrite plus haut. Malheureusement cette substance précieuse pour moi a été détruite par l'effet d'une imprudence de l'étudiant qui l'avait préparée d'après mes indications.

Une autre preuve, c'est qu'autrefois M. Schulze, en traitant de l'amidon par l'acide acétique sous pression, a obtenu une dextrine ne différant de la mienne que par une réaction un peu plus forte sur la solution d'iode et par un plus faible pouvoir rotatoire, ainsi que par une

plus faible densité. Cette dextrine était soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude; elle donnait avec la solution d'iode d'abord une coloration rouge brun; après la dessiccation et la redissolution une coloration violet bleu; pour 1^{gr} dissous dans 100^{cc} à $17^{\circ},6$, elle avait la densité 1,0362 (facteur : 36,2) et le pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = 207^{\circ},15$.

Avec la liqueur de Fehling, elle ne donnait pas le moindre précipité de sous-oxyde de cuivre, même à l'ébullition.

Voici donc les éléments analytiques qui peuvent être importants pour la dextrine :

1° La liqueur de Fehling n'est pas réduite, même quand on la fait bouillir plusieurs minutes, dans les conditions qu'on observe d'ordinaire en employant la méthode d'Allihn.

2° La dextrine est précipitée de sa solution aqueuse par l'alcool.

3° La dextrine ne produit aucune coloration avec la solution d'iode.

4° La densité d'une solution de dextrine à 10 pour 100 est 1,038? (1,04?); le facteur est donc 38.

5° Le pouvoir rotatoire de la dextrine en solution aqueuse neutre est $\alpha_j = 216^{\circ},5$; ou 1^{gr}, formant 100^{cc} de solution, produit, quand on l'observe dans le tube de $0^{m},2$, une rotation de $11^{\circ},3$.

6° Le pouvoir rotatoire de la dextrine en solution acide paraît plus élevé que celui de la dextrine en solution neutre.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE CONCERNANT LA RÉACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE DE DIVERSES CONCENTRATIONS SUR L'AMIDON DE RIZ.

J'ai entrepris la série d'essais suivante, après être arrivé par une série d'essais préliminaires à la conviction bien mûrie qu'on ne peut obtenir de valeurs analytiques qu'en

observant strictement des conditions aussi égales que possible, relativement à la quantité de matière primitive, à la méthode d'investigation, etc.; je me suis donc efforcé de tenir compte, autant que possible, de cette nécessité.

Expériences de saccharification.

L'amidon employé était de l'amidon de riz. J'en ai pesé exactement, pour chaque expérience, $114^{gr},3$ desséchés à l'air (quantité égale à 100^{gr} d'amidon pur), je les ai délayés avec de l'eau, et je les ai mis peu à peu dans un matras où toute la quantité d'acide nécessaire pour chaque expérience bouillait avec 500^{cc} d'eau. Aussitôt que la masse entière était devenue fluide, je retirais le matras du feu, je le laissais refroidir, j'introduisais dans un flacon de 1 litre la solution refroidie à $17^{\circ},5$ et je remplissais de manière que le tout représentât 1000^{cc}.

Je versais alors cette solution, contenant exactement 10^{gr} d'amidon, dans 100^{cc} et la quantité d'acide voulue pour l'expérience à faire dans un matras d'une capacité de 2 litres environ, auquel était adapté un tube réfrigérant à reflux. Je chauffais ce matras au bain de chlorure de zinc.

Le bouchon du matras était percé de deux trous, dont l'un servait à fixer le réfrigérant, tandis que dans l'autre passait hermétiquement un siphon de verre, qui permettait de prendre à chaque instant de petites quantités de matière dans l'intérieur du matras. La première prise d'essai était toujours faite après la dissolution de l'amidon; quant aux autres prises d'essai, je les effectuais après les laps de temps indiqués dans les Tableaux. Les observations de la rotation du plan de polarisation étaient toujours faites directement avec le liquide acide dans le tube de $0^{m},2$ ou de $0^{m},1$ de l'appareil S.-V.-S. J'opérais les dosages de sucre d'après l'ancienne méthode de Fehling, après avoir préalablement neutralisé l'acide sulfurique par l'hydrate de soude et avoir suffisamment dilué le liquide à essayer.

NUMÉROS.	DURÉE de l'ébullition.	ROTATION dans le tube S.-V.-S. de $0^m,2$.	SUCRE trouvé dans 100 cc, d'après la méthode de Fehling.	RÉACTION par l'iode.	OBSERVATIONS.

NUMÉRO 7.

$114^{gr},3$ d'amidon de riz desséché à l'air, représentant 100^{gr} d'amidon absolument sec, ont été traités par une quantité de H^2SO^4 représentant $2^{gr},5$; le tout formant 1000^{cc} a été chauffé au bain-marie. 0,25 de H^2SO^4 pour 100.

1.....	1 heure.	108°	1,150	Violet bleu.
2.....	1 »	102,8	2,064	Bleu rouge.
3.....	1 »	98,4	2,884	Rouge.
4.....	1 »	94,1	3,742	Brun.
5.....	1 »	87,0	4,634	Jaune.
6.....	1 »	82,8	5,364	Incolore.
7.....	1 »	77,0	6,248	Précipité blanc par l'alcool.
8.....	1 »	71,8	6,754	
9.....	1 »	66,4	//	
10.....	1 »	62,6	//	
11.....	1 »	55,6	//	

NUMÉRO 12.

100^{gr} d'amidon absolument sec ont été traités par une quantité de H^2SO^4, représentant $2^{gr},5$ d'acide concentré; le tout a été amené au volume de 1000^{cc}. 0,25 de H^2SO^4 pour 100.

1.....	3 heures.	106,8°	1,554	Rouge violet.
2.....	1 heure.	102,0	2,464	Rouge.
3.....	1 »	97,0	//	Rouge brun.
4.....	1 »	93,0	//	Brun.
5.....	1 »	86,1	4,63	Jaune.
6.....	1 »	82,8	5,36	Avec l'alcool, trouble considérable qui, à partir de la même heure, diminue de plus en plus.
7.....	1 »	77,0	6,25	
8.....	1 »	71,8	6,75	
9.....	1 »	66,4	//	
10.....	1 »	62,6	//	

NUMÉROS.	DURÉE de l'ébullition.	ROTATION dans le tube S.-V.-S. de $0^m,2$.	SUCRE trouvé dans 100 cc. d'après la méthode de Fehling.	RÉACTION par l'iode.	OBSERVATIONS.

NUMÉRO 9.

$114^{gr},3$ d'amidon de riz, représentant 100^{gr} d'amidon absolument sec, chauffés 2^h au bain-marie avec 700^{cc} d'eau et 3^{gr} d'acide sulfurique; la solution étendue jusqu'à 1000^{cc}. 0,3 de H^2SO^4 pour 100.

1.....	Environ 2h pour la dissolution.	101,8°	1,66	Violet.	Entre la sixième et la huitième heure, on remarque, dans la teneur en sucre, la même constance que dans l'expérience n° 8.
2.....	1 heure.	98,0	2,50	Violet plus faible.	
3.....	1 »	92,5	3,42	Rouge.	
4.....	1 »	88,0	4,16	Brun.	
5.....	1 »	84,0	4,80	Jaune.	
6.....	1 »	75,0	5,20	Incolore.	
7.....	1 »	72,0	5,21	Alcool. Forte opalescence, diminuant peu à peu au bout de la douzième heure.	
8.....	1 »	68,3	5,21		
9.....	2 heures.	61,3	5,95		
10.....	2 »	56,3	6,85		
11.....	2 »	51,0	7,35		
12.....	2 »	47,0	7,35		
13.....	2 »	43,5	7,65		
14.....	2 »	41,5	8,00		
15.....	2 »	40,2	8,00		
16.....	5 »	40,0	9,09		
Total...	28 heures.	La solution saturée par le carbonate de baryte s'est prise au bout de quelques jours en une masse pâteuse.			

NUMÉRO 8.

$114^{gr},3$ d'amidon de riz, représentant 100^{gr} d'amidon sec, pur, chauffés 2^h au bain-marie avec 700^{cc} d'eau et 3^{gr} d'acide sulfurique, puis dilués jusqu'à 1000^{cc} et chauffés au bain de chlorure de zinc. 0,3 de H^2SO^4 pour 100.

1.....	2 heures.	99,0°	1,612	Violet bleu.	La réaction par l'iode disparaît toujours, si les derniers troubles cessent pendant le refroidissement.
2.....	1 heure.	98,0	2,381	Violet.	
3.....	1 »	94,0	2,941	Rouge.	
4.....	1 »	89,0	3,731	Brun.	
5.....	1 »	85,0	4,386	Jaune.	Je n'ai pu expliquer si la constance observée du pouvoir réducteur, entre la sixième et la neuvième heure, doit être attribuée à une inexactitude de dosage ou à un trop faible échauffement de la solution.
6.....	1 »	80,0	5,21	Incolore.	
7.....	1 »	76,0	»	Alcool, trouble considérable.	
8.....	1 »	74,0	»		
9.....	1 »	70,0	»		
10.....	1 »	65,0	?		
11.....	1 »	60,0	?		
12.....	6 »	46,6	75,5		

NUMÉROS.	DURÉE de l'ébullition.	ROTATION dans le tube S.-V.-S. de $0^m,2$.	SUCRE trouvé dans 100cc, d'après la méthode de Fehling.	RÉACTION par l'iode.	OBSERVATIONS.
NUMÉRO 10.					
$114^{gr},3$ d'amidon de riz, correspondant à 100^{gr} d'amidon sec et pur, chauffés avec 700^{cc} d'eau et 8^{gr} d'acide sulfurique jusqu'à dissolution, puis dilués de manière à représenter 1000^{cc}. 0,8 de H^2SO^4 pour 100.					
1.....	1 heure.	99°,50	1,923	Brun rouge.	A partir de la onzième heure, la formation de sucre s'arrête, et elle rétrograde lentement, de même que la polarisation, nouvelle preuve à l'appui de la décomposition de la dextrose par l'acide sulfurique étendu, déjà indiquée antérieurement. (Voir le *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXV, p. 352.)
2.....	1 »	85,0	4,00	Brun.	
3.....	1 »	71,5	5,12	Jaune.	
4.....	1 »	60,5	6,58	//	
5.....	1 »	51,4	7,58	//	
6.....	1 »	46,2	7,81	//	
7.....	1 »	41,8	7,94	//	
8.....	1 »	38,5	8,20	//	
9.....	1 »	36,0	9,09	//	
10.....	1 »	35,5	9,26	//	
11.....	1 »	34,5	9,43	//	
12.....	1 »	34,0	9,43	//	
13.....	1 »	34,0	9,43	//	
14.....	1 »	32,0	9,26	//	
15.....	2 heures.	32,0	8,92	//	
16.....	5 »	30,0	8,6	//	
Total .	$28^h,5$				
NUMÉRO 11.					
$114^{gr},3$ d'amidon de riz, représentant 100^{gr} d'amidon absolument sec, chauffés avec 12^{gr} de H^2SO^4 et 700^{cc} d'eau, puis la solution diluée jusqu'à 1000^{cc}. 1,2 de H^2SO^4 pour 100.					
1.....	½ heure.	101°,4	//	Violet.	Depuis l'essai 5, le liquide commence à brunir; la coloration finit par devenir si forte qu'il est difficile d'observer le spécimen 9.
2.....	1 »	77,0	//	Brun.	
3.....	1 »	57,0	//	//	
4.....	1 »	45,4	//	//	
5.....	2 heures.	36,2	9,0	//	
6.....	2 »	35,2	9,43	//	
7.....	1 heure.	34,0	9,43	//	
8.....	1 »	32,8	non dosé	//	
9.....	2 heures.	32,8	»	//	

NUMÉROS.	DURÉE de l'ébullition.	ROTATION dans le tube S.-V.-S. de $0^m,2$.	SUCRE trouvé dans 100 cc, d'après la méthode de Fehling.	RÉACTION par l'iode.	OBSERVATIONS.
		NUMÉRO 13.			
		$114^{gr},3$ d'amidon de riz, chauffés avec 700^{cc} d'eau et 12^{gr} de H^2SO^4, dilués jusqu'à 1000^{cc}. 1,2 de H^2SO^4 pour 100.			
1.....	environ 1h.	88°,0	//	Brun jaune foncé.	
2.....	0,5 heures.	64,0	//	Jaune.	
3.....	0,5 »	52,0	//	Alcool,	
4.....	0,5 »	45,6	//	opalescence	
5.....	1 heure.	37,6	//	diminuant	
6.....	1 »	34,8	//	depuis la	
7.....	1 »	32,0	10,4	troisième heure.	
		NUMÉRO 14.			
1.....	environ 1h.	86°,0	//	//	
2.....	1 heure.	60,0	//	//	
3.....	1 »	50,1	8,20	//	
4.....	1 »	37,9	9,40	//	
5.....	1 »	36,3	9,61	//	
6.....	1 »	32,0	//	//	
7.....	4 heures.	32,0	//	//	
		NUMÉRO 19.			
		$114^{gr},3$ d'amidon de riz, traités par $0^{gr},2$ de H^2SO^4 et dilués jusqu'à 1000^{cc}. 1,2 de H^2SO^4 pour 100.			
1.....	5,5 heures.	31°,6	9,61	//	Liqueur brun foncé.
		NUMÉRO 17.			
		$114^{gr},3$ d'amidon de riz, représentant 100^{gr} d'amidon pur et sec, $+16^{gr}$ de H^2SO^4, le tout dilué jusqu'à 1000^{cc}. 1,6 de H^2SO^4 pour 100.			
1.....	1 heure.	45°,7	8,9	//	Le liquide se colore en brun foncé.
2.....	2 heures.	33,7	10,0	//	
3.....	0,5 »	32,0	//	//	
4.....	1 heure.	32,0	//	//	
		NUMÉRO 18.			
		$114^{gr},3$ d'amidon de riz $+ 1000^{cc} + 20^{gr}$ de H^2SO^4. 2,6 de H^2SO^4 pour 100			
1.....	3 heures.	33°,1	10,3	//	Liquide brun foncé.
2.....	1 heure.	31,8	//	//	
		NUMÉRO 20.			
		$114^{gr},3$ d'amidon de riz $+ 20^{gr}$ de H^2SO^4. 2,0 pour 100.			
1.....	3 heures.	32°,5	9,73	//	Liquide brun foncé.

La série d'essais que je viens de décrire donne déjà, quand on la soumet à une analyse approfondie, des résultats qui sont d'une importance extraordinaire pour l'appréciation de la marche de la saccharification. Si, pour commencer, nous abordons *la réaction par l'iode* et si nous examinons comment la durée du contact et la concentration de l'acide modifient la réaction de la solution aqueuse d'iode sur les produits de transformation de l'amidon, nous reconnaissons : 1° que le passage d'une couleur à une autre est très lent et graduel ; 2° qu'il se produit toujours dans le même ordre, du bleu foncé au violet, au violet rouge, au rouge, au brun rouge, au jaune brun, au jaune, à l'absence de coloration ; 3° que la disparition complète, ainsi que les diverses nuances de la réaction de l'iode ne concordent pas exactement avec le degré de saccharification indiqué par la rotation du plan de polarisation de la lumière.

Les nombreuses observations que j'ai faites dans ce sens et la particularité, dont j'ai déjà parlé, des solutions de l'« amidon soluble » m'ont amené à conclure que c'est à ce dernier corps seulement qu'il faut attribuer ces diverses colorations par l'iode et que la nature de ces colorations dépend de la concentration, de la température, de la quantité de dextrine présente en même temps et du degré de distribution de cette substance dans le liquide, c'est-à-dire de l'état physique que possède cette substance dans le liquide examiné.

Posons-nous maintenant cette question : quel enseignement sur la durée de l'ébullition et la quantité d'acide résulte des modifications observées du pouvoir rotatoire de tous les produits de transformation?

La réponse devient facile si l'on examine les expériences ou leur représentation graphique (1).

---

(1) Pour ne pas troubler l'ensemble de l'exposition, j'ai négligé les

Il en résulte jusqu'à l'évidence :

1° Que la transformation de l'amidon progresse d'autant plus rapidement que l'acide employé est plus concentré;

2° Que, quand on double la quantité d'acide, la transformation progresse deux fois à peu près aussi rapidement;

3° Que la transformation est très graduelle, qu'elle progresse proportionnellement au temps et ne se ralentit que vers la fin; que par conséquent ne peut être exacte l'hypothèse de Musculus d'après laquelle un dédoublement déterminé de la molécule d'amidon (2 parties de dextrine pour 1 partie de sucre) survient aussitôt que la réaction de l'iode est disparue;

4° Que la transformation, proportionnelle à la déviation quand on emploie la quantité d'acide qui dépasse 0,5 pour 100, paraît progresser jusqu'à ce que toute la dextrine soit transformée en sucre et que, quand on fait bouillir plus longtemps, le pouvoir rotatoire diminue un peu.

L'angle final qui devrait être atteint, si tout l'amidon était transformé en dextrose, est de 34°; car, ainsi qu'il résulte de ce que j'ai déjà dit, j'avais un liquide qui aurait dû contenir exactement les produits de transformation formés par 10^{gr} d'amidon, qui par conséquent aurait dû finalement contenir $11^{gr},11$ de sucre.

La cause pour laquelle l'angle de rotation diminue toujours un peu quand on continue longtemps l'ébullition est la décomposition qui survient dans le glucose tout formé.

Il nous reste à examiner les conclusions que l'on peut tirer des dosages de sucre.

Ces dosages, tout comme les expériences précédentes en général, ont été exécutés à une époque où l'on n'avait encore aucun soupçon de l'inexactitude des dosages de sucre

---

autres expériences. On peut se convaincre facilement qu'elles donnent des courbes analogues.

de Fehling et où les belles investigations de Soxhlet et d'Allihn n'étaient pas encore connues. Par suite les quantités de sucre déduites de ces dosages ne doivent pas être considérées comme des valeurs absolues : elles ne peuvent avoir qu'une exactitude approximative. En tout cas, il résulte de ces nombres, avec certitude :

1° Que la quantité de sucre formé augmente à peu près dans la proportion selon laquelle diminue le pouvoir rotatoire de la solution ;

2° Que l'augmentation de la quantité de sucre se fait peu à peu, qu'elle progresse lentement et qu'ici également on ne remarque pas la réaction soudaine annoncée par Musculus.

La seule circonstance surprenante, c'est le singulier arrêt de la saccharification à 5,21 pour 100, observé dans les expériences n°s VIII et IX (0,3 de H^2SO^4 pour 100), arrêt qui ne se reproduit pas dans les autres expériences et que je suis tenté d'attribuer à un retard d'ébullition. Il serait très désirable d'éclaircir ce point par des expériences.

J'ai eu quelque temps l'intention de répéter d'une manière analogue, mais en employant la méthode d'Allihn, les expériences dont je viens de parler ; mais j'ai abandonné ce projet après m'être convaincu que ces expériences faites jadis par Allihn sur la saccharification correspondent parfaitement aux miennes par les résultats, et que ces expériences exécutées avec tant de soin peuvent servir parfaitement à fixer définitivement cette réaction, qui est restée obscure jusqu'à ce jour.

Si, par exemple, on examine la planche qu'Allihn a annexée à son Travail, pour représenter graphiquement la saccharification à 108°, on reconnaîtra une analogie complète entre la marche de ces courbes qui indiquent les quantités de sucre formées dans l'unité de temps et des miennes qui représentent le changement survenu dans les propriétés optiques pendant l'unité de temps.

Plus l'acide employé est faible, plus la courbe est droite, ici comme là, mais plus elle s'élève lentement.

Plus l'acide est fort, plus la courbe monte pendant le premier temps de l'ébullition ; ici comme là, il y a peu à peu retard jusqu'à ce que survienne un arrêt complet.

Dans les recherches d'Allihn, comme dans les miennes, la réaction ne s'arrête pas une seule fois ; la proportion de sucre n'est pas déterminée comme le prétend Musculus ; toujours, dans mes expériences, la quantité de dextrose s'augmentait d'heure en heure, au fur et à mesure que le pouvoir rotatoire diminuait.

Mais un fait essentiel qui ressort bien clairement des expériences d'Allihn et qui me paraît jeter une vive lumière sur la nature intime du phénomène de la saccharification, c'est le rapport de la quantité de sucre à la quantité d'acide employé.

Il était déjà suffisamment établi que la quantité de sucre formée dans l'unité de temps augmente avec la quantité d'acide ; mais le Travail d'Allihn est le premier qui ait fait voir clairement que, pour l'unité de temps, la quantité de sucre formée augmente exactement dans la même mesure que la concentration de l'acide sulfurique employé, de sorte que par exemple, en une heure, un acide deux fois aussi concentré produit deux fois autant de sucre (il n'en est ainsi, bien entendu, qu'au commencement, avant que l'acide soit affaibli par la présence d'une grande quantité de sucre). Allihn, grâce à l'exactitude de sa méthode d'analyse pondérale était, en effet, à même de faire cette démonstration, puisqu'il obtenait des résultats dignes de confiance, dans le dosage de la dextrose.

Cette augmentation régulière de la quantité de sucre dans l'unité de temps d'ébullition, étant connexe avec l'augmentation de la concentration de l'acide, on voit clairement que cette concentration joue un rôle bien déterminé dans l'attaque de l'amidon.

Ce phénomène n'a rien de commun avec un dédoublement de la molécule d'amidon en molécules de sucre et de dextrine; il consiste bien plutôt en une transformation graduelle de l'amidon soluble et de la dextrine en dextrose, l'acide sulfurique jouant le rôle d'intermédiaire; l'acide sulfurique doit être considéré comme le véhicule qui charrie l'eau sur la molécule de dextrine; il agit à peu près comme dans les phénomènes d'éthérification.

Une quantité déterminée d'acide (étant supposée l'égalité des températures) s'arrête sur une quantité déterminée de dextrine ou même d'amidon soluble, lui abandonne l'eau, puis se remet en marche et recommence le transport. Une quantité double d'acide sulfurique agit dans le même laps de temps sur une quantité double de dextrine ou d'amidon soluble; elle en transforme donc le double en sucre dans l'unité de temps.

Représentons le phénomène par des formules; voici une manière de le concevoir :

$$\underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Dextrine amidon soluble.}} + H^2SO^4 = \underbrace{SO^3,C^6H^{12}O^6}_{\text{Acide saccharo-sulfurique.}}$$

$$SO^3,C^6H^{12}O^6 + H^2O = H^2SO^4 + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Sucre.}}$$

Le produit intermédiaire, l'acide saccharo-sulfurique, existe-t-il réellement? Il faudra de nouvelles recherches pour le décider. J'ai autrefois obtenu à plusieurs reprises, dans mes expériences de saccharification, de petites quantités d'un sel organique de baryte, soluble dans l'eau, mais en quantité tellement petite qu'il m'a fallu renoncer à l'analyser.

TROISIÈME PARTIE.

RECHERCHES SUR LA MARCHE FINALE DE LA SACCHARIFICATION.

D'après les résultats des séries d'essais décrites au Chapitre II, la question principale que je m'étais posée, c'est-à-dire la question de la nature du processus de transformation de l'amidon, en ce qui concerne les assertions de Musculus et de Payen, doit être considérée comme résolue, car l'opinion soutenue par Payen, en tant qu'il s'agit de l'action de l'acide sulfurique étendu, est certainement exacte.

Il restait néanmoins à élucider une série de points importants, et c'est ce qui m'a décidé à pousser plus loin cette étude. Voilà pourquoi j'ai commencé par exécuter les expériences décrites dans la Ire Partie : elles devaient me servir à connaître les éléments analytiques des diverses substances qui entrent en jeu dans le phénomène de la saccharification. J'ai donc procédé aux expériences que je vais décrire. Elles avaient pour objet de rechercher, sur des échantillons provenant des diverses phases de la saccharification, quels sont les corps qui se trouvent à chaque phase et dans quelle quantité ils se trouvent, de façon à faire connaître tous les aspects de la marche du phénomène.

Ces expériences dérivent d'une seule expérience fondamentale, et voici comment :

130^{gr},72 d'amidon de pomme de terre (1), correspondant exactement à 100^{gr} d'amidon sec absolument pur, ont été mis dans un matras avec environ 700^{cc} d'eau et 4^{gr} d'acide sul-

(1) L'amidon de pomme de terre employé était une partie de celui dont j'ai décrit l'analyse plus haut; il avait été conservé sec dans un flacon fermé par un bouchon de verre. M. Pablo Larios a, sur mon désir, recommencé l'analyse, il y a deux ans, et il a obtenu les valeurs trouvées par moi, à 0,15 pour 100 près.

furique pur ; ce matras a été placé dans un bain de sel et le liquide a été chauffé à l'ébullition.

Cuite n° I.

Au bout de deux heures trois quarts de cuisson, j'ai retiré la solution du bain de sel, je l'ai laissée refroidir et j'ai rempli le matras de manière à avoir 1^{lit} de substance à 17°,5, j'ai bien mélangé et j'ai pris la quantité nécessaire pour l'analyse.

La solution, qui primitivement contenait juste 10^{gr} d'amidon pur, anhydre, par 100^{cc}, a présenté les réactions suivantes :

1° Avec l'acétate de plomb, précipitation considérable ;

2° Avec l'iode, coloration brun foncé ;

3° Avec l'alcool absolu, il s'est produit un trouble très prononcé = dextrine et amidon soluble.

4° La liqueur de Fehling a été fortement réduite = dextrose (et maltose ?).

A. *Densité.*

100^{cc} de la solution + 0,4 de H^2SO^4 pour 100.	104,37 à 17°,5
A retrancher pour 0,4 de H^2SO^4	0,25 à 17°,5
	104,12

Densité = 1,0412.

B. *Propriétés optiques.*

Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,1$	+ 39°,7 (1)
Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,2$	+ 79°,2

C. *Pouvoir réducteur.*

Dans cette expérience, comme dans les expériences suivantes, j'ai toujours observé rigoureusement les mêmes

(1) Pour toutes les observations au polariscope, j'ai pris, chaque fois, la moyenne de 6 à 10 lectures.

conditions dans la détermination du pouvoir réducteur. Je neutralisais approximativement 25^{cc} de la cuite primitive, puis je les diluais jusqu'à 250^{cc}, de sorte que je disposais toujours d'une solution contenant entre 1^{gr} et $1^{gr},11$ de substance sèche par 100^{cc}. Je chauffais alors jusqu'à l'ébullition la liqueur de Fehling préparée selon les prescriptions d'Allihn et je versais d'un seul coup dans le liquide bouillant 25^{cc} de la solution de sucre. Aussitôt que la masse recommençait à bouillir, je regardais l'heure, puis je continuais l'ébullition pendant quatre minutes. Je rassemblais sur le filtre d'amiante le précipité de sous-oxyde de cuivre et je le traitais conformément aux indications d'Allihn.

On pourra s'étonner de ce que, dans ces expériences, j'aie fait cuire si longtemps; la raison de cette prolongation c'est que, d'après Soxhlet, la maltose, pour développer toute sa force de réduction, a besoin de ce laps de temps, et il fallait bien avoir égard à la maltose.

Mais j'opérais toujours, à côté, des dosages parallèles, dans lesquels je ne faisais cuire qu'une fois, puis je pesais directement le sous-oxyde de cuivre. Ces dosages donnaient toujours des résultats si peu différents que je pouvais immédiatement rapprocher les valeurs ainsi trouvées et celles obtenues par une ébullition prolongée, pour prendre les moyennes. Les quantités de cuivre indiquées à propos de chaque expérience sont chacune la moyenne de quatre dosages particuliers.

25^{cc} de la solution de sucre I, diluée au dixième, ont donné en moyenne :

274^{mg} de Cu . . . . . $142^{mg},2$ de dextrose

100^{cc} de la cuite n° I précipitent donc, par réduction, la quantité de sous-oxyde correspondant à $10^{gr},96$ de cuivre et équivalent à $5^{gr},688$ de dextrose.

Cuite n° II.

Le reste de la solution fournie par la première cuite était de $873^{gr},12$; je l'ai reversé dans le matras et je l'ai fait bouillir au bain de sel pendant une heure exactement. j'ai ensuite ajouté à la solution refroidie assez d'eau pour rétablir le poids indiqué plus haut, de sorte que la concentration du liquide, relativement à sa teneur primitive en acide, n'avait pas changé.

Voici ce que j'ai alors observé en traitant la solution par divers réactifs :

Par l'eau d'iode, pas de réaction = absence d'amidon soluble; avec l'alcool absolu, forte précipitation = dextrine; avec la liqueur de Fehling, forte précipitation de Cu^2O = glucose (et maltose?).

A. *Densité.*

100^{cc} du liquide acide.....	$104^{gr},413$
A retrancher en raison des 0,4 d'acide pour 100..	$0^{gr},250$
	$104^{gr},163$

Densité..... ... 1,04163

B. *Pouvoir rotatoire.*

Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,1$...	+ 35^c
Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,2$...	+ 70^c

C. *Pouvoir réducteur.*

25^{cc} de la solution étendue ont donné en moyenne :

326^{mg} de Cu..... $170^{mg},9$ de dextrose

100^{cc} de la cuite n° II réduisent donc la quantité de sous-oxyde correspondant à $13^{gr},04$ de cuivre, ce qui équivaut à $6^{gr},836$ de dextrose.

Cuite n° III.

Le reste de la solution provenant de la cuite n° II était de $791^{gr},1$; je l'ai fait bouillir une heure, puis j'ai remplacé exactement l'eau évaporée.

L'alcool absolu a produit un trouble considérable = dextrine.

A. *Densité.*

100^{cc} de la solution acide à $17^{\circ},5$	$104^{gr},42$
A retrancher en raison de $0,4$ de H^2SO^4 pour 100	$0,25$
	$104,17$

Densité à $17^{\circ},5 = 1,0417$.

B. *Pouvoir rotatoire.*

Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,1$	$31^{\circ},4$
Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,2$	$62^{\circ},7$

C. *Pouvoir réducteur.*

25^{cc} de la solution n° III, diluée au dixième, ont donné en moyenne :

366^{gr} de Cu . . . . . $193^{mg},4$ de dextrose

100^{cc} de la solution n° III précipitent donc, par réduction, la quantité de sous-oxyde de cuivre correspondant à $14^{gr},64$ de Cu et à $7^{gr},736$ de dextrose.

Cuite n° IV.

Le reste de la solution provenant de la cuite n° III était de $730^{gr},45$; je l'ai fait bouillir pendant une heure, puis j'ai remplacé l'eau qui manquait.

L'alcool a produit un faible trouble = dextrine.

A. *Densité.*

100^{cc} de la solution acide à $17^{\circ},5$	$104^{gr},434$
A retrancher, en raison des $0,4$, de H^2SO^4 pour 100	$0,250$
	$104,175$

Densité à $17^{\circ},5 = 1,04175$.

B. *Pouvoir rotatoire.*

Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,1$....	$28^\circ,4$
Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,2$....	$56^\circ,7$

C. *Pouvoir réducteur.*

25^{cc} de la solution n° IV, diluée au dixième, ont donné en moyenne :

$391^{mg},7$ de Cu..... $207^{gr},7$ de sucre

100^{cc} de la cuite n° 4 précipitent donc la quantité de sous-oxyde, correspondant à $15^{gr},64$ de Cu et à $8^{gr},308$ de dextrose.

Cuite n° V.

J'ai fait bouillir pendant deux heures encore $637^{gr},35$ de la solution n° IV, puis j'ai rétabli le poids primitif par addition d'eau.

L'alcool n'a plus donné aucun précipité. Dextrine?

Densité.

100^{cc} du liquide acide à $17^\circ,5$.....	$104^{gr},442$
A retrancher pour 0,40 de H^2SO^4 pour 100.....	0,250
	104,192

Densité à $17^\circ,5 = 1,04192$.

B. *Pouvoir rotatoire.*

Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,1$....	$24^\circ,4$
Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,2$....	$48^\circ,8$

C. *Pouvoir réducteur.*

25^{cc} de la solution n° V, diluée au dixième, ont donné en moyenne :

433^{mg} de Cu..... $322^{mg},2$ de dextrose

100^{cc} de la cuite n° IV précipitent donc la quantité de sous-oxyde correspondant à $17^{gr},32$ de Cu, ou contiennent $9^{gr},288$ de dextrose.

J'ai terminé les expériences à la cuite n° V; en les continuant, je n'aurais plus le droit d'espérer des résultats exacts, car on sait (1) que le glucose, par une longue ébullition avec les acides étendus, subit une décomposition qui influe notamment sur le pouvoir réducteur.

J'ai du reste fait servir encore la cuite n° 5 à montrer si l'acidité du liquide s'était modifiée d'une manière quelconque, pendant les sept heures d'ébullition qu'il avait subies.

50^{cc} de la solution n° V ont exigé, pour la saturation de l'acide sulfurique, $4^{cc},1$ d'une lessive de soude normale; par conséquent, le liquide contenait $0^{gr},4018$ de H^2SO^4 par 100^{cc}. L'acidité est donc restée absolument inaltérée. Est-elle produite par l'acide sulfurique ou par un acide sulfurique organique, facilement décomposable? Les expériences décisives n'ont pas encore été faites.

Il me reste encore la tâche difficile de déduire les conclusions exactes des expériences finales, que je viens de décrire.

Une circonstance augmente la difficulté : quelques chercheurs, en effet, et entre autres O'Sullivan, connu pour avoir redécouvert la maltose, affirment que, par la réaction d'acides minéraux très étendus sur l'amidon, il se produirait, dans la première phase de la saccharification, de la maltose, laquelle ne se transformerait que plus tard en dextrose. Personne, que je sache, n'a encore sé-

(1) *Voir* mes expériences dans le *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXV, p. 352; *voir* aussi Meissl, Allihn, etc.

paré de la maltose par ce procédé; il était néanmoins nécessaire, bien entendu, de tenir compte de cette opinion.

On sait avec certitude, d'après les recherches d'O'Sullivan, Brown et Heron, Merkel et d'autres chimistes, que la maltose, par ébullition avec l'acide sulfurique étendu, se transforme peu à peu et complètement en dextrose; il y avait donc lieu de prévoir que, si cette espèce de sucre s'était formée dans mes expériences, sa principale portion devait se trouver avec la cuite n° 1, et que celle-ci, par conséquent, conviendrait mieux que toute autre pour constater éventuellement la présence de la maltose.

Je rappelle, d'après ce qui a été dit précédemment, les éléments analytiques de la maltose.

a. 1^{gr} de maltose anhydre, dissoute dans 100^{cc}, produit une rotation de 8° dans le tube J.-C. de $0^{m},2$.

b. 1^{gr} de maltose anhydre correspond à $1^{gr},13$ de Cu.

La cuite n° 1 a donné une rotation de 79°, 2 dans le tube de $0^{m},2$ et un pouvoir réducteur correspondant à $10^{gr},96$ de Cu pour 100^{cc} de solution.

Calculons, au moyen de cette quantité trouvée de Cu, la quantité correspondante de maltose, conformément à l'équation

$$1,13 \text{ Cu} : 1^{gr} \text{ maltose} = 10,96 \text{ Cu} : x.$$

Nous trouvons $x = 9^{gr},7$ de maltose, et, comme 1^{gr} de cette espèce de sucre dissous dans 100^{cc} produit une rotation de + 8° J.-C. (dans le tube de $0^{m},2$), la rotation produite par ces $9^{gr},7$ de maltose serait de + 77°, 6.

La teneur totale de la cuite n° I comportait donc....	$10^{gr},668$
Il faut déduire pour la maltose.....	9,70
Il reste.....	0,968

Cette quantité de dextrine est certainement beaucoup trop faible, étant donné le précipité excessivement abondant que l'alcool absolu a produit dans la solution n° 1.

En outre, ces $0^{gr},968$ de dextrine avaient produit, *à eux seuls,* une déviation de $+10^{\circ},9$, et dans cette hypothèse la rotation totale produite par la solution n° 1 aurait dû être de

$$77^{\circ},6 + 10^{\circ},9 = + 88^{\circ},5,$$

tandis que, comme je l'ai fait observer plus haut, elle n'était que de $79^{\circ},2$.

Ces faits prouvent incontestablement que la présence simultanée de la maltose et de la dextrine seulement, dans le liquide, est complètement impossible.

Il existait encore deux possibilités :

1° Le liquide pouvait se composer de dextrine, de maltose et de dextrose.

2° Il ne contenait que de la dextrine et de la dextrose.

Le deuxième cas est *le plus vraisemblable,* comme le prouvent les calculs, que je vais donner, de toutes les expériences finales. Il est impossible d'exclure absolument le premier cas en se servant des moyens analytiques connus jusqu'à présent, car les expériences permettraient de trouver par le calcul telle quantité que l'on voudrait des trois substances. Je crois cependant être autorisé à douter de la présence de la maltose, tant qu'elle n'aura pas été séparée, à l'état de pureté, des produits qui se forment lors de la saccharification de l'amidon par les acides (spécialement par l'acide sulfurique), et cette séparation jusqu'à présent n'a jamais réussi. Du reste, l'exactitude de cette supposition sera suffisamment justifiée par les calculs suivants, que j'ai faits en supposant que la dextrine et la dextrose soient les seuls produits de transformation qui prennent naissance quand on saccharifie l'amidon par l'acide sulfurique.

En exécutant le calcul de ces expériences, il ne faut pas perdre de vue que les liquides de toutes les cuites doivent contenir une quantité de produits de transformation (dextrine et sucre) qui augmente constamment avec la durée

du chauffage : ces produits de transformation sont issus de 10^{gr} d'amidon anhydre et pur par 100^{cc} de solution, et, comme je l'ai déjà démontré, ils devraient fournir $11^{gr},11$ de dextrose si la saccharification était complète.

Il est donc évident que les diverses solutions essayées ne contiennent pas une quantité constante de substance sèche, mais que la teneur doit varier entre 10^{gr} et $11^{gr},11$ pour 100^{cc}, selon la durée du chauffage.

La preuve de cette assertion est fournie par ce fait que la densité augmente constamment avec la longueur de l'ébullition.

			Densité à 17°,5.
Cuite I.	Au bout de deux heures		1,04120
» II.	»	+ 1 heure	1,04163
» III.	»	+ 1 heure	1,04170
» IV.	»	+ 1 heure	1,04175
» V.	»	+ 2 heures	1,04192

Il est nécessaire, pour la raison que j'ai indiquée, de déterminer pour chaque expérience la quantité de substance sèche, de manière à calculer, d'après le sucre déterminé par l'analyse, la quantité d'amidon consommée pour le former, et à retrancher cette quantité d'amidon de la quantité totale de ce corps introduite dans l'expérience. La différence donne alors la quantité de dextrine restante.

Les détails suivants permettront de reconnaître facilement la voie que j'ai suivie.

	Dextrose trouvée.
Cuite n° I	$5^{gr},688$

$$111^{gr},1 \text{ de dextrose} : 100^{gr} \text{ d'amidon} = 5,688 : x;$$
$$x = 5^{gr},120 \text{ (amidon transformé en sucre)};$$
$$10,00 - 5,120 = 4^{gr},980 \text{ de dextrine.}$$

100cc de solution, cuite n° I, contiennent donc :

	gr
Sucre	5,688
Dextrine	4,980
Teneur totale en substance sèche	10,668

	°
5gr,688 de dextrose, dans le tube J.-C. de 0m,2	17,4
4gr,980 de dextrine, »	56,28
	73,68

	°
Trouvé par l'expérience	79,20
» par le calcul	73,68
Différence	+ 5,52

On voit par là, comme par tous les calculs suivants, que, même si l'on admet qu'il ne se forme que de la dextrine et de la dextrose, mais pas de maltose, dans la saccharification de l'amidon par l'acide sulfurique, les nombres calculés ne concordent pas avec les nombres trouvés, les valeurs trouvées pour la rotation étant régulièrement plus élevées que les valeurs calculées. Mais cette anomalie s'explique si l'on compare les propriétés de la dextrine en solution acide avec les propriétés de la dextrine dans les liquides neutres : on trouve alors que le pouvoir rotatoire de la dextrine en solution acide est plus élevé.

Je n'ai pu étudier que superficiellement ces propriétés de la dextrine, et je les ai déjà signalées plus haut.

Des observations que j'ai faites à ce sujet il faut conclure que l'action de la dextrine sur le plan de polarisation de la lumière est plus faible dans les liquides neutres que dans les liquides acides. Ce fait peut donc servir à expliquer la différence qu'il y a entre l'observation et le calcul, et avec d'autant plus de certitude que, malgré les variations de la quantité de dextrine contenue dans les divers liquides, l'augmentation du pouvoir rotatoire se maintient dans des limites très étroites, puisqu'elle est, en moyenne, de 1°,4 pour 1gr de dextrine en solution acide.

Cuite n° I.

Voici quelle est cette quantité :

Pouvoir rotatoire total trouvé.....	+79°,2 J.-C.
A retrancher pour 5gr,688 de dextrose.....	+17,4 »
Il reste pour 4gr,98 de dextrine.....	+61,8 J.-C.

ou

1gr de dextrine = 12°,4 J.-C. dans le tube de 0m,2

Cuite n° II.

	Trouvé.
Dextrose.....	6gr,836

111gr,1 : 100 = 6,836 = x;
x = 6gr,16 d'amidon transformé;
10,00 — 6,16 = 3gr,84 de dextrine.

100cc de la solution de la cuite n° II contiennent donc :

	gr
Sucre.....	6,836
Dextrine.....	3,840
Substance sèche totale...	10,676

(3,6) 6gr,836 de dextrose, dans le tube de J.-C. de 0m,2.	20°,92
(11,3) 3gr,840 de dextrine, » ..	43,39
Rotation totale calculée.....	64,31
Trouvée par l'auteur.....	70,0
Différence trouvée.....	+ 5,7

Si l'on calcule, comme dans la cuite n° 1, la rotation spéciale à la dextrine qui se trouve dans le liquide acide, elle est de

49°,08 J.-C. pour 3gr,84 de dextrine.

Donc

1gr de dextrine = 12°,7 dans le tube J.-C. de 0m,2.

Cuite n° III.

Trouvé : $7^{gr},736$ de sucre $= 6^{gr},963$ d'amidon transformé en sucre.

$$10 - 6,963 = 3^{gr},037 \text{ de dextrine.}$$

100^{cc} de la cuite n° 3 contiennent donc :

Dextrose.....	$7^{gr},736$
Dextrine.....	$3,037$
Substance sèche totale...	$10,773$

$$7,736 \times 3^{\circ},06 = 23^{\circ},7 \text{ J.-C.}$$
$$3,037 \times 11^{\circ},3 = 34^{\circ},3 \quad »$$
$$58^{\circ},0 \text{ J.-C.}$$

Trouvé.....	$62^{\circ},7$
Calculé.....	$58,0$
Différence trouvée.....	$+ 4,7$

En calculant, comme pour la cuite n° 1, la rotation spéciale à la dextrine en solution acide, on trouve :

$3^{gr},037$ de dextrine,	dans le tube de	$0^{m},2$....	$39^{\circ},0$
ou 1^{gr} »	»	....	$12^{\circ},5$

Cuite n° IV.

Trouvé : $8^{gr},308$ de sucre $= 7^{gr},48$ d'amidon consommé.

$$10,0 - 7,48 = 2^{gr},520 \text{ de dextrine.}$$

100^{cc} de la cuite n° 4 contiennent donc :

Dextrose	$8^{gr},308$
Dextrine.....	$2,520$
Substance sèche totale...	$10,828$

$$8,308 \times 3^{\circ},06 = 25^{\circ},42 \text{ J.-C.}$$
$$2,520 \times 11^{\circ},3 = 28^{\circ},48 \quad »$$
$$53^{\circ},90 \text{ J.-C.}$$

	gr
Trouvé.....	56,7
Calculé.....	53,9
Différence trouvée....	+ 4,7

Comme $2^{gr},52$ de dextrine dans la solution donne $31^{\circ},28$ J.-C., 1^{gr} de dextrine a donné $12^{\circ},4$ de rotation.

Cuite n° V.

Trouvé : $9^{gr},288$ de dextrose $= 8^{gr},36$ d'amidon employé.

$$10,0 - 8,36 = 1^{gr},64 \text{ de dextrine.}$$

100^{cc} de la cuite n° V contiennent donc :

	gr
Dextrose.....	9,288
Dextrine.....	1,640
Substance sèche totale...	10,928

$$9,288 \times 3^{\circ},06 = 28^{\circ},42 \text{ J.-C.}$$
$$1,640 \times 11^{\circ},3 = 18^{\circ},53 \quad »$$
$$46^{\circ},95 \text{ J.-C.}$$

	°
Trouvé.....	48,8
Calculé.....	46,95
Différence trouvée.....	+ 1,85

D'après cela, on calcule que, comme pour la cuite n° I, la rotation pour $1^{gr},64$ de dextrine est de $20^{\circ},38$; elle est donc de $12^{\circ},4$ pour 1^{gr} de dextrine dans le tube J.-C. de $0^{m},2$.

J'aurais volontiers recommencé cette série d'essais. Il aurait été intéressant de savoir notamment si les solutions après l'élimination de l'acide auraient changé de pouvoir rotatoire. Mais mes occupations nouvelles ne me permettront probablement plus de poursuivre des recherches dans le domaine de la Chimie organique, et il me faut renoncer à poursuivre l'étude des faits que je n'ai pas encore complètement expliqués; toutefois je suis tout disposé à

seconder, autant qu'il me sera possible, les collègues qui voudraient s'avancer plus avant que moi sur la route dont j'ai marqué les premières étapes.

QUATRIÈME PARTIE.

SACCHARIFICATION DE L'AMIDON PAR LES ACIDES ORGANIQUES.

Ayant consacré beaucoup de temps à l'étude approfondie de la transformation de l'amidon par l'acide sulfurique étendu, je me suis trouvé amené à étudier la transformation de l'amidon par d'autres acides.

On sait depuis longtemps que tous les acides minéraux sont capables de transformer l'amidon en sucre, et des expériences que j'ai faites autrefois avec l'acide chlorhydrique m'ont appris que, quand on emploie ce corps, la réaction est à peu près semblable à celle produite par l'acide sulfurique étendu et suit à peu près la même marche. J'ai malheureusement perdu les résultats numériques, de sorte que je ne puis prouver cette assertion.

Je ne me suis pas occupé de la réaction de l'acide nitrique, et par suite je ne suis pas à même de formuler une opinion sur l'action de cet acide. Mais j'ai fait quelques expériences qui contribueront peut-être à augmenter la connaissance de la transformation de l'amidon par les *acides organiques* et qui confirmeront en partie mon travail sur l'action de l'acide sulfurique étendu.

SACCHARIFICATION DE L'AMIDON PAR L'ACIDE OXALIQUE.

Expérience n° I.

100^{gr} d'acide oxalique cristallisé, $120^{gr},68$ d'amidon de riz représentant 100^{gr} d'amidon anhydre pur, et 700^{gr} d'eau ont été chauffés, pendant trois heures, dans un matras, au

bain de sel bouillant, puis le liquide a été étendu de manière à représenter 1 litre.

Rotation dans le tube V.-S. de $0^m,2$ ..... $37^\circ,0$.

Après une nouvelle heure d'ébullition :

$$\alpha = 34^\circ \text{ V.-S.}$$

Expérience n° II.

100^{gr} d'acide oxalique cristallisé, $120^{gr},68$ d'amidon de riz représentant 100^{gr} d'amidon absolument pur et 700^{cc} d'eau ont été introduits dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux, et ce matras a été placé dans un bain de sel bouillant.

a. Au bout d'une heure, j'ai laissé refroidir le liquide, j'ai rempli de manière à former 1 litre et j'ai filtré :

Rotation dans le tube S.-V.-S. de $0^m,2$..... $49^\circ,5$

b. Au bout de deux autres heures, j'ai fait bouillir, puis j'ai remplacé l'eau évaporée.

Rotation produite par le liquide acide ..... $33^\circ,8$

La solution a été saturée par la craie, puis filtrée.

Solution neutre.

Densité à $17^\circ,5$..... 1,03746
Rotation du plan de polarisation de la lumière dans le tube S.-V.-S..... $+ 28^\circ,4$

Pouvoir réducteur.

25^{cc} de la solution de *b*, diluée au dixième, donnent, comme moyenne de trois dosages, 430^{mgr} de Cu = $230^{gr},4$ de dextrose; 100^{cc} de *b* contiennent donc $9^{gr},216$ de dextrose.

D'après la densité, on trouve, à l'aide du facteur 38,1, que le poids de la substance sèche est de $9^{gr},83$. D'après le

pouvoir rotatoire, on trouve, à l'aide du facteur 3,06, qu'il est de $9^{gr},24$. Comme la densité a été augmentée par l'absorption d'un peu de chaux provenant de la craie, il est absolument incontestable qu'*il s'est formé de la dextrose pure.*

c. Le liquide acide provenant de *b* a été soumis à l'ébullition pendant dix heures encore; il est devenu brun foncé, de sorte qu'il était impossible de trouver directement le pouvoir rotatoire.

Saturé de craie, puis traité par du charbon et filtré, il a donné :

Densité	1,0368
Rotation dans le tube de $0^{m},2$	$27^{\circ},5$ V.-S.

Pouvoir réducteur.

La solution diluée à $\frac{1}{10}$ a donné en moyenne, d'après le procédé d'Allihn, 425^{mgr} de Cu, ce qui correspond à $227^{mgr},5$ de sucre; 100^{cc} contenaient donc $9^{gr},1$ de dextrose.

	gr
D'après la densité, on calcule que la teneur en substance sèche est de	9,68
D'après le pouvoir rotatoire on trouve	8,95
D'après le pouvoir réducteur on trouve	9,10

Dans la solution brune aussi, il y a donc surtout de la dextrose.

La saccharification par l'acide oxalique, quand on observe les proportions données, fournit donc, en toutes circonstances, de la dextrose. J'en puis fournir une autre preuve : c'est que l'échantillon *b* et l'échantillon *c*, après avoir été évaporés jusqu'à consistance sirupeuse, fournissent, au bout de quelques jours, les formes cristallines caractéristiques du glucose.

Mais de l'expérience citée en *c* on peut déduire une autre et importante conclusion.

Comme on le voit, la cuisson de *c* a été continuée très longtemps : dix heures de plus que les trois heures nécessaires à la saccharification qui était déjà atteinte en I*b*. Néanmoins la décomposition du sucre n'est pas très importante, et, vu la quantité d'acide libre, elle n'est pas en rapport avec l'action observée approximativement, lorsqu'on employait de l'acide sulfurique, même très étendu. La conclusion pratique que l'on peut tirer de ce fait, c'est donc que « l'acide oxalique est d'un excellent emploi pour obtenir du sucre d'amidon pur ». Et en effet, j'ai préparé en peu de temps, à l'aide de cet acide, de grandes quantités de glucose chimiquement pur, de sorte que je puis recommander tout particulièrement cette méthode.

A cette occasion j'ai élucidé un point dont, à mon avis, il n'avait pas été tenu compte suffisamment jusqu'alors par les théoriciens et que je vais signaler ici.

A propos des expériences de saccharification, on parle toujours de la concentration de l'acide, mais on ne parle jamais de la concentration de la solution en ce qui concerne sa teneur en produits de transformation de l'amidon. Amené ainsi à cette opinion erronée qu'une solution contenant 20 pour 100 d'amidon pouvait être saccharifiée par une solution d'acide oxalique à 10 pour 100, comme celle dont je me suis servi dans l'expérience précédente, aussi rapidement qu'une solution contenant 10 pour 100 d'amidon, j'avais, pour préparer de la dextrose pure, fait bouillir à feu nu, pendant trois heures, 2000^{gr} d'amidon avec 1000^{gr} d'acide oxalique et la quantité d'eau nécessaire, et je m'attendais à trouver la saccharification terminée. Lorsque je fis l'essai au polarimètre, je constatai dans le liquide une quantité non insignifiante de dextrine et il me fallut continuer de faire bouillir encore pendant trois heures entières, avant d'arriver à la saccharification complète. On ne peut guère objecter qu'il manquait ici la température

plus élevée du bain de sel ; car, vu la grande quantité de sucre que contenait la solution, il est certain que le point d'ébullition avait déjà rétrogradé de quelques degrés. Les expériences avec l'acide sulfurique étendu indiquent elles-mêmes avec précision qu'une certaine quantité d'acide ne peut, dans l'unité de temps, transformer qu'une certaine quantité d'amidon, et, par conséquent, doubler la quantité d'amidon c'est prolonger d'une façon presque équivalente la durée de l'ébullition. C'est là un fait qu'on ne saurait assez faire ressortir devant les chimistes qui ont à transporter dans la pratique les résultats théoriques.

SACCHARIFICATION DE L'AMIDON PAR L'ACIDE CITRIQUE.

Dans cette expérience, je me suis servi d'amidon de pomme de terre dont $130^{gr},72$, résultat constaté par l'analyse, étaient équivalents à 100^{gr} d'amidon pur absolument sec. Ma solution aqueuse d'acide citrique avait été préparée avec de l'acide pur du commerce.

10^{cc} de cette solution saturaient $26^{cc},3$ de lessive normale.

La solution ne produisait aucun effet sur le plan de polarisation de la lumière.

Expérience n° III.

J'ai fait bouillir, pendant trois heures, $130^{gr},72$ d'amidon de pomme de terre, ce qui équivalait à 100^{gr} d'amidon pur, avec 100^{cc} de la solution d'acide citrique ci-dessus et 500^{cc} d'eau environ ; j'ai dilué jusqu'à 1000^{cc} le liquide encore trouble, puis j'ai filtré.

a. Densité à $17^{\circ},5$	1,0549
A retrancher pour l'acide citrique	0,0140
	1,0409

La solution d'iode donne une coloration d'un brun rouge foncé, accusant la présence de l'amidon soluble.

La liqueur de Fehling est fortement réduite. Dextrose (maltose?)

Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,2$ ..... $+97^\circ,6$

b. J'ai pesé la solution provenant de la cuite *a*, je l'ai fait bouillir quatre heures encore au bain de sel et je l'ai ramenée au poids primitif.

Solution d'iode. Coloration jaune. (Trace d'amidon soluble.)

Alcool. Fort précipité. Dextrine.

Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,2$..... $+85^\circ$

c. La solution de *b* a été chauffée huit heures encore.

Solution d'iode. Pas de réaction.

Alcool. Fort précipité. Dextrine.

Rotation du plan de polarisation dans le tube J.-C. de $0^m,2$ ..... $+70^\circ,1$

d. J'ai fait bouillir, pendant huit heures encore, la solution de *c*.

Rotation du plan de polarisation dans le tube J.-C. de $0^m,2$..... $+59^\circ,8$

e. J'ai fait bouillir six heures encore le liquide de *d*, puis je l'ai traité par du charbon de sang; je l'ai filtré et je l'ai laissé refroidir.

Densité à $17^\circ,5$	1,05583
A retrancher pour l'acide citrique....	0,01400
	1,04183

L'alcool produit un trouble considérable. Dextrine.

Rotation dans le tube J.-C. de $0^m,2$ ..... $\alpha = +53^\circ,6$

Pouvoir réducteur.

J'ai saturé 100^{cc} et je les ai dilués jusqu'à 1000^{cc}. Je les ai soumis, par 25^{cc}, à l'analyse selon la méthode d'Allihn.

Trouvé, comme moyenne de trois expériences, 397^{mgr} de Cu, correspondant à $211^{mgr},2$ de sucre.

100^{cc} de la cuite *e* contiennent donc $8^{gr},448$ de dextrose.

$8^{gr},448$ de dextrose correspondent à 7,604 d'amidon transformé.

$$10,00 - 7,604 = 2^{gr},396 \text{ de dextrine.}$$

$8^{gr},448$ de dextrose ($\times 3^{o},06$) donnent.....	$25^{o},85$ J.-C.
$2^{gr},396$ de dextrine ($\times 11^{o},3$) donnent.....	27,08 »
	52,93 J.-C.

Trouvé.....	$53^{o},6$ J.-C.
Calculé..	52,93 »
Différence trouvée.....	+ 0,67 J.-C.

f. Après douze autres heures d'ébullition de *e* :

Pouvoir rotatoire dans le tube J.-C. de $0^{m},2$..... $+ 44^{o},4$

g. Après douze autres heures d'ébullition de *f* :

Rotation du plan de polarisation dans le tube J.-C. de $0^{m},2$..... $+ 39^{o},6$

h. J'ai fait bouillir vingt-quatre heures encore le liquide provenant de la cuite *g*.

Rotation du plan de polarisation dans le tube de $0^{m},2$.. $+ 34^{o},8$

Pouvoir réducteur.

25^{cc} de la solution neutralisée et diluée au dixième ont fourni, comme moyenne de quatre expériences, 464^{mgr} de Cu, correspondant à $250^{mgr},3$ de sucre.

Ainsi 100^{cc} de solution contenaient $10^{gr},12$ de dextrose.

La densité de la solution avait un peu baissé ; elle n'était plus que de 1,04066. (Il est vraisemblable que, dans quelque expérience, on avait remplacé un peu inconsidérément l'eau évaporée.)

D'après cette densité, on calcule, à l'aide du facteur de la dextrose 38,1, que la quantité de substance sèche était de $10^{gr},67$ par 100^{cc}. Le liquide ne contenait donc guère que de la dextrose, mélangée avec de petites quantités de produits de décomposition que l'on reconnaît déjà à sa coloration brune. (*Voir* en III, *h*, la préparation de la dextrose aussi pure que possible.)

SACCHARIFICATION DE L'AMIDON PAR L'ACIDE TARTRIQUE.

Expérience n° IV.

J'ai dissous 20^{gr} du produit commercial pur, dans 1000^{cc} d'eau.

100^{cc} de cette solution ont exigé 27^{cc} de lessive normale.

100^{cc} avaient une densité de 1,00895.

La solution a produit, dans le tube J.-C. de $0^{m},2$, une rotation du plan de polarisation, de $1^{\circ},70$.

a. $130^{gr},72$ d'amidon de pomme de terre pur, correspondant à 100^{gr} de substance anhydre pure, ont été chauffés au bain-marie, comme d'habitude, pendant trois heures, avec 20^{gr} d'acide tartrique et environ 600^{cc} d'eau, puis j'ai ajouté de l'eau de manière à représenter 1000^{cc} à $17^{\circ},5$.

Après six heures encore d'ébullition, j'ai remplacé l'eau évaporée et j'ai filtré.

La solution d'iode a produit une coloration violet rouge. Amidon soluble.

L'alcool produit un trouble très fort = dextrine (amidon soluble).

La solution alcaline de cuivre est fortement réduite. Dextrose (maltose?).

Rotation du plan de polarisation, dans le tube J.-C., de $0^{m},2$	$110^{\circ},4$
A retrancher pour l'acide tartrique	1,70
Rotation véritable	+108,7

b. J'ai fait bouillir, pendant quatre heures, le liquide pesé provenant de *a*.

Solution d'iode. Coloration brune = amidon soluble.

Alcool. Trouble très fort = dextrine.

Rotation du plan de polarisation, dans le tube de $0^m,2$, après soustraction de $1^\circ,7$ pour l'acide tartrique : $93^\circ,70$ J.-C.

c. Après huit autres heures d'ébullition de *b* :

Solution d'iode. Pas de changement.

Alcool. Précipité très abondant = dextrine.

Rotation du plan de polarisation, dans le tube de $0^m,2$, après soustraction de $1^\circ,7$ pour l'acide tartrique : $73^\circ,5$.

d. Après huit autres heures d'ébullition de *c* :

L'alcool donne un précipité = dextrine.

Rotation du plan de polarisation, dans le tube de $0^m,2$, après soustraction de $1^\circ,7$ pour l'acide tartrique : $+61^\circ,1$ J.-C.

e. J'ai fait bouillir, pendant huit autres heures, la solution de *d*.

Alcool. Trouble prononcé = dextrine.

Rotation dans le tube de $0^m,2$, après soustraction de $1^\circ,7$ pour l'acide tartrique, $=+50^\circ,1$.

	Densité à 17°,5.
Liquide acide.....	1,0510
A retrancher, pour l'acide tartrique....	0,00895
	1,04205

Pouvoir rotatoire : 25^{cc} de la solution diluée au $\frac{1}{10}$ ont donné en moyenne 417^{mgr} de cuivre, correspondant à $222^{mgr},8$ de dextrose.

100^{cc} de la solution *e* contiennent donc $8^{gr},912$ de dextrose.

$8^{gr},912$ de sucre équivalent à $8^{gr},021$ d'amidon,

$$10,000 - 8,021 = 1^{gr},979 \text{ de dextrine.}$$

$8^{gr},912$ de dextrose ($\times$ 3,06) ..	$+27^{\circ},27$ J.-C.
$1^{gr},879$ de dextrine ($\times$ 11,3)....	$+22,36$ »
	$+49,63$ J.-C.

Trouvé.....	$50^{\circ},1$ J.-C.
Calculé.....	49,63 »
Différence trouvée...	+ 0,47 J.-C.

f. Après douze autres heures d'ébullition de la solution *e* :

Rotation du plan de polarisation, observée dans le tube J.-C., de $0^{m},2$, après soustraction de $1^{\circ},7$: $+38^{\circ},9$.

h. Après vingt-quatre autres heures d'ébullition :

Rotation trouvée, dans le tube J.-C. de $0^{m},2$, après soustraction de $1^{\circ},7$, $= + 37^{\circ},5$.

i. Après quatorze autres heures d'ébullition du liquide *h* :

Rotation trouvée dans le tube de $0^{m},2$, après soustraction de $1^{\circ},7 = + 34^{\circ},9$.

Densité avec acide tartrique	1,05178
A retrancher pour l'acide tartrique.....	0,00895
	1,04283

Substance sèche calculée d'après ce résultat :

$$(38,1) = 11^{gr},24.$$

Pouvoir réducteur. — J'ai dilué, jusqu'à 250^{cc}, 20^{cc} de la solution *i*. Je me suis servi chaque fois de 25^{cc}. Ils ont donné en moyenne 393^{mgr} de cuivre, ce qui correspond à $208^{mgr},8$ de sucre ; 100^{cc} de la solution contenaient donc $10^{gr},44$ de sucre.

Le liquide était fourni par des produits de décomposition. Quoi qu'il en soit, le principal produit a toujours été de la dextrose avec de petites quantités de corps caramélo ïdes qui se sont formés par l'effet de la longueur de l'ébullition.

Les réactions dont je viens de parler montrent jusqu'à l'évidence que, même les acides organiques, quand la durée de l'ébullition est suffisamment prolongée, ne produisent que du glucose avec l'amidon.

Dans les expériences avec l'acide tartrique et avec l'acide citrique, j'ai encore confirmé ce fait par la séparation et l'analyse du sucre obtenu.

Après avoir été traités par le charbon d'os, les liquides mélangés de III*h* et de IV*i* ont laissé par évaporation un sirop qui s'est pris complètement en beaux groupes de cristaux de glucose, ressemblant à des cristaux de wawellite. M. l'étudiant Pablo Larios a eu l'obligeance de les analyser d'après ma méthode, que j'ai fait connaître autrefois. Il a étudié la densité, le pouvoir rotatoire et la réaction avec la solution alcaline de cuivre. Les trois séries d'essais ont donné ce résultat concordant : la dextrose soumise à l'examen, obtenue par la saccharification de l'amidon de pomme de terre, au moyen de l'acide tartrique et de l'acide citrique, était chimiquement pure.

Les recherches précédentes fournissent un autre résultat très heureux. L'analyse des cuites n°s III et IV montre clairement, par l'étroite concordance du calcul avec l'observation, que, dans cette phase de la cuite de l'amidon avec de l'acide tartrique et de l'acide citrique, il n'y a pas d'autre substance que de la dextrine $\alpha_j = +216^\circ$ et de la dextrose $\alpha_j = 58^\circ,68$; elles fournissent donc une confirmation très désirée des observations antérieures.

Pour embrasser, d'un coup d'œil, l'ensemble des résultats de la saccharification par l'acide tartrique et par l'acide citrique, on peut représenter graphiquement ces résultats. Il est très facile de voir ainsi que les acides organiques, même très concentrés, agissent avec une bien plus grande lenteur que l'acide sulfurique, mais que, avec ces acides aussi, il se produit, vers la fin du phéno-

mène, un retard provenant de la destruction d'une partie du sucre formé.

Jetons maintenant un coup d'œil rétrospectif sur tout le champ d'investigations que nous venons de parcourir. Négligeons le détail des indications spéciales et cherchons à nous représenter les faits établis et les lacunes qui restent à remplir. Nous arrivons aux résultats suivants :

1° On possède les données indispensables pour reconnaître et pour doser l'amidon, la dextrose et la maltose, et ces données reposent sur des bases certaines.

2° Il faut consacrer de nouvelles investigations à la dextrine et à l' « amidon soluble », car on n'a pu asseoir que sur un petit nombre d'expériences les propriétés indispensables pour caractériser sûrement ces corps.

3° Musculus avait tort de considérer la saccharification de l'amidon par l'acide sulfurique étendu, comme un dédoublement de la molécule en sucre et en dextrine ; cette saccharification repose, comme Payen l'a déjà établi, sur une transformation graduelle. D'après les observations recueillies au cours du travail, l'action de l'acide sulfurique consiste à transformer la molécule d'amidon, qui vraisemblablement est formée par la réunion de plusieurs groupes $C^6H^{10}O^5$, d'abord en amidon soluble, dont la composition est plus simple, puis en dextrine, plus simple encore. Ces phénomènes s'accomplissent avec une rapidité extraordinaire, de sorte que la seconde phase, l'hydratation de la dextrine formée, et par conséquent la formation du sucre, commencent presque simultanément.

Comme la formation du sucre dépend remarquablement du laps de temps ainsi que de la concentration de l'acide employé, une quantité double d'acide transformant en sucre dans l'unité de temps une quantité double de dextrine, il faut se représenter le processus comme étant analogue à celui de l'éthérification.

L'acide sulfurique se réunit avec une partie déterminée de la dextrine, il l'hydrate, puis l'abandonne pour se réunir avec une nouvelle quantité de dextrine, transforme cette dernière également en sucre et ainsi de suite.

Quand on double la quantité d'acide sulfurique, le processus a lieu encore une fois aussi rapidement, c'est-à-dire que, dans l'unité de temps, la quantité double de dextrine est transformée en sucre; mais, si l'on double la quantité d'amidon, le processus est retardé dans la même proportion, car le travail que l'acide sulfurique a à accomplir est devenu encore une fois aussi considérable.

Il peut être inutile d'admettre la présence d'un degré intermédiaire correspondant à l'acide éthéro-sulfurique, car le processus tout entier, considéré exactement, est, à vrai dire, une sorte de combustion lente, avec perte d'énergie.

4° Voici, par ordre, les corps qui se forment par la réaction de l'acide sulfurique étendu sur l'amidon :

a Amidon soluble,

b Dextrine,

c Dextrose.

On ne peut admettre qu'il y ait formation de maltose.

5° La saccharification de l'amidon par les acides organiques se produit exactement dans le même sens que celle déterminée par les acides inorganiques. Ceux-là (les acides oxalique, tartrique, citrique) agissent bien plus faiblement; mais ils ne produisent rien autre que de l'amidon soluble, de la dextrine et de la dextrose.

Les autres résultats sont indiqués dans le cours du Mémoire, et je puis me dispenser de les reproduire ici.

Pour terminer, je ferai observer qu'il y aurait certainement aussi un grand intérêt pratique à étendre à l'étude de l'action des ferments diastasiques sur l'amidon la méthode de recherche employée dans ce travail ; le Mémoire de Brown et Heron fournirait déjà des points de repère très

précieux. Enfin, j'exprime encore une fois l'espoir qu'il se trouvera un chimiste disposé à résoudre les questions que j'ai été forcé de laisser pendantes.

RECHERCHES SUR LES HYPOAZOTITES;

PAR MM. BERTHELOT ET OGIER.

En étudiant les produits de la réduction des azotites par l'amalgame de sodium, M. Divers (1) découvrit en 1871 un nouveau sel, qu'il appela *hypoazotite d'argent*, et dont il détermina la composition et les propriétés. Ce sel et ses dérivés ont été depuis l'objet de nouvelles recherches, exécutées par MM. Van der Plaats (2), Menke (3) et Zorn (4). Ces auteurs assignent à l'hypoazotite d'argent la formule AzO^2Ag, qui le ferait dériver du protoxyde d'azote associé à l'oxyde d'argent. M. Divers fait observer seulement qu'il a obtenu 1 centième d'argent de moins que n'indiquerait la formule; ce qu'il attribue à quelque impureté : on va revenir sur ce point. M. Divers y a con-

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. XXIV, p. 484. — *Proceedings of the Royal Society*, t. XIX, p. 425. — *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XV, p. 176.

(2) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, t. X, p. 1508.

(3) *Journ. Ch. Soc.*, t. XXXIII, p. 401. L'auteur annonçait avoir obtenu des hypoazotites en grande quantité, en décomposant l'azotite de soude par le fer. M. Zorn a reconnu l'inexactitude de ces assertions, et nous sommes arrivés à la même conclusion : le principal sel de l'auteur nous paraît être du carbonate de soude, sel que nous avons obtenu, en effet, en abondance sous forme cristallisée, en suivant strictement ses indications. Cependant il se produit une trace d'hypoazotite dans l'action de la chaleur sur les azotites alcalins, ainsi que M. Divers en a déjà fait la remarque.

(4) *Berichte der deutschen Chem Gesellsch.*, t. X, p. 1306, et XV, p. 1258.

sacré d'ailleurs une nouvelle Note, postérieure à notre propre publication [1].

Nous avons repris l'étude de l'hypoazotite d'argent et de l'acide hypoazoteux, au double point de vue chimique et thermique. Ce dernier était notre objet principal; mais il a dû être précédé d'une étude chimique, destinée à préciser les conditions des expériences calorimétriques.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES CHIMIQUES.

---

§ 1. — *Analyses.*

Nous allons présenter nos analyses, ainsi que l'examen de l'action de la chaleur et des agents oxydants sur l'hypoazotite d'argent.

L'hypoazotite d'argent a été préparé par le procédé de M. Divers. Pour l'obtenir pur, il est nécessaire de le redissoudre dans l'acide azotique très étendu et de le reprécipiter, en neutralisant exactement par l'ammoniaque; on répète plusieurs fois les opérations, et l'on obtient ainsi un précipité jaune, d'une grande insolubilité.

Ce corps éprouve une décomposition très sensible, lorsqu'on le chauffe à 100°, et surtout un peu au-dessus. Aussi la proportion centésimale d'argent obtenue à l'analyse croît-elle avec la durée de la dessiccation opérée dans ces conditions. Par exemple, un sel maintenu pendant plusieurs heures vers 120° a fourni ensuite 85,6 d'argent; au lieu de 76 centièmes exigés par la formule. Dès 95°, une matière amenée à renfermer 75,5 d'argent par la dessiccation commence à noircir légèrement : elle est donc à la limite de son altérabilité.

---

[1] *Journal of Ch. Soc.*, mars 1884, p. 78.

Nous pensons que cette circonstance a dû surélever les dosages effectués jusqu'à présent, lesquels ont été faits sur un sel séché à haute température.

C'est pourquoi nous avons préféré dessécher l'hypoazotite dans le vide, à la température ordinaire et dans l'obscurité ; en prenant soin de ne pas prolonger trop longtemps l'opération. Le sel ainsi préparé retient à la vérité une petite quantité d'eau, que la chaleur ou une exposition plus prolongée dans le vide en séparerait. Mais nous avons préféré abréger ces opérations, afin de nous soustraire, autant que possible, aux altérations qu'elles produisent. Nous avons dû dès lors doser l'eau retenue; mais, par contre, le sel analysé ne renfermait pas trace d'argent réduit. Il ne contenait pas non plus d'azotite ou d'azotate, éliminable par une action de courte durée de l'eau privée d'acide carbonique et susceptible d'être constaté dans cette eau.

Voici les résultats que nous avons observés sur trois préparations différentes, obtenues séparément, chacune par une opération distincte, puis purifiées et séchées dans le vide.

Argent	75,3	75,0	75,3
Azote	9,6	9,6	»
Eau	1,1 (1)	1,5 (2)	»
Oxygène (par différence)	14,0	13,9	»

Cela fait, en déduisant l'eau :

Ag	76,2	76,1
Az	9,7	9,8
O	14,1	14,1

Ces résultats conduisent à une formule sensiblement différente de celle qui a été donnée jusqu'ici, soit $Az^2O^5Ag^2$.

---

(1) L'eau a été déterminée cette fois en nature, en procédant comme dans une analyse organique, avec une longue colonne de cuivre métallique, et en desséchant préalablement et complètement l'oxyde de cuivre dans le tube même, chauffé au rouge avant l'analyse.

(2) Par la perte.

	Calculé d'après		
	AzO^2Ag (138).	$Az^2O^5Ag^2$ (284).	Trouvé.
Ag.....	78,3	76,1	76,1
Az.....	10,1	9,9	9,8
O	11,6	14,0	14,1

L'acide hypoazoteux aurait donc pour formule

$$Az^2O^3, 2HO;$$

ce qui en fait un sesquioxyde d'azote, répondant, à l'état anhydre, à la formule Az^2O^3.

Cette formule rappelle celle des sesquioxydes métalliques et l'une de celles qui ont été proposées pour l'acide hydrosulfureux. Elle est moins simple que celle de M. Divers, qui fait dériver les hypoazotites du protoxyde d'azote. Aussi avons-nous longtemps hésité à la mettre en avant, et nous ne l'aurions pas fait, si nous n'y avions été en quelque sorte forcés par nos analyses, par celles de M. Divers lui-même, et surtout par l'étude qualitative et quantitative des réactions, dans lesquelles les hypoazotites ne se dédoublent jamais régulièrement en protoxyde d'azote et bases ; mais ils régénèrent toujours quelques doses complémentaires d'acide azoteux ou azotique, correspondantes à l'excès d'oxygène de l'acide hypoazoteux. La nouvelle formule concorde aussi mieux avec l'existence des sels acides, observés par M. Zorn. Enfin, le protoxyde d'azote ne reproduit jamais en sens inverse les hypoazotites, et il n'est même pas absorbé en agissant sur la potasse dissoute dans l'eau pure ou dans l'alcool, à froid, à 100° (cent heures de contact), à 200°, à 300°, et jusqu'à la température du ramollissement du verre : contrairement à ce que la formule proposée d'abord pour les hypoazotites aurait conduit à prévoir [1]. En outre, le brome n'oxyde pas le protoxyde

[1] *Voir* les expériences très précises de M. Berthelot, faites en tubes scellés, *Bulletin de la Société philomathique pour* 1857, p. 122.

d'azote, tandis qu'il change l'acide hypoazoteux en acide azotique.

L'écart entre nos résultats et ceux des analyses antérieures s'explique aisément par le commencement d'altération que ce sel éprouve pendant une dessiccation prolongée, même à froid. Il est facile d'obtenir un sel plus riche en argent; mais il est altéré. C'est en cherchant à éviter cette cause d'erreur que nous avons été conduits à nos conclusions.

M. Divers étant revenu récemment sur ce sujet pour défendre sa formule, il semble utile de dire encore quelques mots à ce sujet. Lorsqu'on chauffe l'hypoazotite d'argent, ou lorsqu'on le laisse à la lumière pendant longtemps, son altération se manifeste par un changement de teinte, d'abord presque insensible, mais qui devient de plus en plus manifeste avec le temps. Il se forme ainsi des produits de réduction. Tant que la proportion en est minime, ces produits se redissolvent en même temps que l'hypoazotite, lorsqu'on traite celui-ci par l'acide azotique étendu, en raison de l'action oxydante exercée à la fois par les acides azotique et hypoazoteux. En arrêtant la dessiccation à un moment convenable, on obtient donc aisément 76, ou 77, ou 78 centièmes d'argent dans le résidu. Mais ces termes n'ont rien d'absolument fixe et ils peuvent être dépassés à leur tour par le fait d'une dessiccation plus prolongée. Les dosages de ce genre n'ont donc rien de concluant en eux-mêmes; car ils portent sur des produits manifestement altérés.

Le composé que nous avons analysé ne diffère, en résumé, de celui que M. Divers a examiné ni par sa préparation, ni par sa purification : seulement le produit analysé a subi une dessiccation moins prolongée. Aussi les produits que M. Divers a obtenus récemment en desséchant à froid l'hypoazotite, pendant un temps un peu long à la vérité, puisqu'il a fait disparaître toute l'eau (non

sans accroître les chances de réduction spontanée); ces produits, disons-nous, se rapprochent par leur composition de nos propres analyses, l'auteur ayant obtenu : 76,5 au lieu de 76,1. Ces résultats sont, comme les nôtres, inférieurs de près de 2 centièmes à la formule théorique proposée par M. Divers. Je parle ici des produits obtenus en reprécipitant la solution azotique d'hypoazotite par l'ammoniaque. M. Divers a obtenu un demi-centième d'argent de plus en précipitant par le carbonate de soude : mais ce procédé est moins sûr; car il expose à la présence de sels basiques et de carbonates doubles, qui surélèvent le dosage apparent de l'argent par calcination.

La présence de traces d'azotites ou d'azotates, dans un hypoazotite purifié par plusieurs redissolutions et reprécipitations, nous paraît peu à craindre. En tout cas, ces impuretés subsisteraient dans les produits de M. Divers, aussi bien que dans les nôtres, et, dès lors, elles ne pourraient être invoquées pour en expliquer la diversité. J'en dirai autant de l'oxydabilité de l'hypoazotite pur et isolé, sous l'influence de l'air. Cette oxydabilité n'est point établie. Si elle existait, elle serait bien plus prononcée dans les expériences analytiques où la dessiccation a duré plus longtemps et s'est faite à plus haute température que dans les nôtres; elle aurait dû dès lors abaisser le titre en argent dans les expériences des savants qui ont chauffé l'hypoazotite pour le dessécher. Or le contraire est arrivé : ce qui s'explique d'ailleurs par une décomposition commençante.

Ce n'est pas que l'hypoazotite, abandonné à l'air sous une couche d'eau, ne puisse s'altérer et former des azotites, à l'état de traces, comme M. Divers l'a observé. Mais ceux-ci, je le répète, ne préexistent pas et ils ne se forment pas en réalité, par l'oxydation directe du sel lui-même. Le mécanisme de cette oxydation est indirect et le même que celui des réactions que nous étudions plus loin (page 241), elle est due au concours de l'acide carbonique de l'air et de l'oxygène, lesquels tendent à former un carbonate et

de l'acide hypoazoteux, corps suroxydable au contraire directement par l'oxygène de l'air. Cette condition n'étant pas celle où nous avons préparé nos produits, nous ne nous y arrêterons pas davantage et nous maintenons que l'hypoazotite est d'autant plus pur qu'il a été séché plus rapidement, et à plus basse température. Nous maintenons aussi que ce sel ne peut être représenté exactement dans sa composition par du protoxyde d'azote et du protoxyde d'argent. Les échantillons sur lesquels nous avons opéré ont été purifiés d'ailleurs par les mêmes procédés que ceux des autres auteurs; et les conclusions auxquelles nous avons été conduits nous paraissent applicables à ces derniers; sous la réserve, bien entendu, de toute étude ultérieure qui pourrait être fondée sur de nouveaux procédés de purification.

§ 2. — *Action de la chaleur.*

Nous avons étudié cette action de trois manières différentes :

1° *Première méthode.* — En chauffant le sel au rouge sombre, au sein d'un tube où l'on avait fait le vide : condition dans laquelle la vapeur nitreuse, formée d'abord et très visible, est réabsorbée ensuite par l'argent.

On a repris ensuite les gaz avec la pompe à mercure, et on les a analysés.

Nous avons obtenu ainsi, pour 100 parties de sel :

AzO^2 (en poids).....	13,6
AzO mêlé d'azote.....	2,1
	15,7

L'argent resté dans le tube contenait une certaine dose d'azotite et d'azotate d'argent (AzO^3 = 1,3 centième d'après un dosage).

2° *Deuxième méthode.* — On chauffe l'hypoazotite d'argent dans un courant d'acide carbonique sec, qui entraîne à mesure la vapeur nitreuse, laquelle est condensée

au delà, au sein d'une solution de bicarbonate de soude. On y a titré l'acide azoteux. On a trouvé pour 100 parties :

AzO^2 (recueilli en nature).....	14,5
AzO^3	3,7

La formation du bioxyde d'azote et celle de l'azotite d'argent ont déjà été observées par M. Divers; mais ce savant n'a pas fait la détermination quantitative des produits.

Or cette détermination, telle que nous venons de la donner, s'accorde beaucoup mieux avec la formule $Az^2O^5Ag^2$. En effet, d'après la formule AzO^2Ag, on devrait avoir

$$AzO^2Ag = AzO^2 + Ag;$$

soit 21,7 de bioxyde d'azote.

D'après la formule $Az^2O^5Ag^2$,

$$Az^2O^5Ag^2 = AzO^2 + AzO^3 + Ag^2,$$

on doit avoir au contraire 10,6 de AzO^2, c'est-à-dire moitié moins, et 13,4 de AzO^3. En fait, nous avons isolé seulement les deux tiers 8,5 de ce dernier corps : savoir 3,7, sous forme gazeuse et 4,8 à l'état d'azotite d'argent. Ce dernier dérive du gaz azoteux primitif; dont 9,7 ont été réabsorbés par l'argent, en formant de l'azotite d'argent et une nouvelle dose 3,8 de bioxyde d'azote

$$Az^2O^6 + Ag = AzO^4Ag + AzO^2;$$

ce qui porte la dose totale du bioxyde d'azote, calculable d'après ces réactions, à $10,6 + 3,8 = 14,4$.

En définitive, en tenant compte de l'action secondaire et inévitable exercée par l'argent, on a obtenu par expérience : 14,5 de bioxyde d'azote.

L'accord est aussi satisfaisant que possible.

L'expérience faite avec le tube vide ne diffère de celle-ci que parce que l'acide azoteux, demeuré en contact prolongé avec le métal, a disparu complètement; non sans former un peu de protoxyde d'azote et d'azote.

3° *Troisième méthode.* — L'hypoazotite d'argent,

chauffé à feu nu, se décompose d'abord, en fournissant un mélange d'argent métallique et d'azotite : ce dernier surélève les dosages et exige une calcination prolongée pour être entièrement détruit.

§ 3. — *Décomposition de l'acide hypoazoteux.*

L'hypoazotite d'argent, décomposé par les acides étendus, fournit une liqueur renfermant de l'acide hypoazoteux dissous et dont l'ébullition dégage du protoxyde d'azote, d'après M. Divers. Le fait est exact; mais la réaction est moins simple que l'auteur ne l'avait supposé. En effet, le protoxyde d'azote ne renferme pas la totalité de l'azote du sel, comme la formule AzO, AgO l'exigerait.

Pour étudier la réaction quantitativement, nous avons traité $2^{gr},0$ d'hypoazotite d'argent pur par l'acide sulfurique étendu, puis soumis le produit à une ébullition prolongée, de façon à entraîner la totalité des gaz dégagés. On opérait d'ailleurs avec des liqueurs saturées d'azote à l'avance, et dans des vases ne contenant pas trace d'oxygène.

On a obtenu 134^{cc} de gaz permanents (volume réduit), renfermant 94^{cc} de protoxyde d'azote et 40^{cc} d'azote. Ces volumes répondent :

L'un à.....	5,9	centièmes d'azote combiné;
L'autre à.....	2,5	centièmes d'azote libre;
La liqueur retenait..	1,4	centième d'azote sous forme d'acide azotique.

Cet acide azotique a pu être isolé, en effet, par distillation et pesé sous forme d'azotate de baryte. Le poids de l'acide surpassait 3 centièmes, malgré les pertes inhérentes à cette manière de procéder.

Dans un autre essai, les gaz ont été extraits par le vide. On a obtenu un peu plus de protoxyde d'azote, soit 12 centièmes, répondant à 7,6 d'azote combiné; plus 1,5 d'a-

zote libre, et quelques centièmes d'acide azotique, également constaté d'une manière expresse.

On voit qu'il se produit une réaction complexe; à peu près comme dans la décomposition de l'oxyammoniaque, laquelle fournit aussi du protoxyde d'azote. La réaction principale est ici la suivante :

$$4(Az^2O^3, 2HO) = 7AzO + AzO^5, HO + 7HO.$$

§ 4. — *Agents oxydants.*

Nous avons étudié méthodiquement l'action de trois oxydants : iode, brome, permanganate de potasse.

1° L'iode, en solution dans l'iodure de potassium, n'a pas exercé d'action appréciable sur l'acide hypoazoteux, soit combiné à l'argent (1), soit mis en liberté par une dose équivalente d'acide chlorhydrique étendu.

2° L'oxydation par le brome est très caractéristique. Elle distingue très nettement l'acide hypoazoteux du protoxyde d'azote, lequel d'ailleurs n'est pas oxydé par cet agent. Pour l'effectuer, on opère sur un poids connu d'hypoazotite d'argent, soit $2^{gr},000$ mis en présence de l'acide chlorhydrique et d'une solution aqueuse de brome titré et employé en léger excès : on laisse réagir pendant quelque temps, puis on titre le brome restant. Ce procédé tend à donner des chiffres un peu forts, à cause de l'évaporation de quelque peu de brome pendant les manipulations. On a opéré de deux manières différentes. Tantôt l'acide chlorhydrique a été mêlé d'avance avec de l'eau de brome, dans laquelle on a délayé le sel d'argent (série I); tantôt on a délayé le sel dans cet acide, puis on y a ajouté le brome (série II).

Les chiffres obtenus ont été calculés d'après le rapport pondéral entre l'argent, accusé par les analyses, et le brome absorbé dans la réaction ; sans faire aucune hypothèse sur

(1) Sauf le changement de l'argent en iodure.

la formule du sel, afin de ne rien préjuger. Nous avons trouvé ainsi pour le rapport des équivalents :

Série I. — Ag : Br.

Premier essai.....	1 : 3,73
Deuxième essai.....	1 : 3,50
Troisième essai.....	1 : 3,72
Quatrième essai.....	1 : 3,85

Série II. — Ag : Br.

Cinquième essai.....	1 : 3,56
Sixième essai.....	1 : 3,67
Septième essai.....	1 : 3,69 (1)

D'après l'ancienne formule,

$$AzO^2Ag + 4HO + 4Br = AzO^6H + 3HBr + AgBr,$$

l'hypoazotite aurait dû prendre : 4 Br pour Ag.

D'après la nouvelle formule,

$$Az^2O^5Ag^2 + 7HO + 7Br = 2AzO^6H + 5HBr + 2AgBr,$$

l'hypoazotite aurait dû prendre : 3,50 Br pour Ag.

Les nombres observés s'accordent de préférence avec la dernière formule ; surtout si l'on remarque que le procédé employé tend à fournir des chiffres un peu trop forts.

Ces résultats nous paraissent donner une grande probabilité à la formule $Az^2O^5Ag^2$.

3° L'oxydation par le permanganate de potasse fournit des résultats peu réguliers, l'oxygène absorbé variant de 4,6 à 8,9 centièmes, et l'action ne se terminant pour

---

(1) Dans cet essai, le dosage du brome absorbé a été fait par deux procédés de dosage différents, appliqués chacun au dosage, avant et après la réaction.

On a trouvé, pour 2gr,000 de sel :

Par SO^2.....	4,107
Par AsO^3.....	4,098
Moyenne.....	4,1025

ainsi dire pas. Cependant, en opérant en présence d'un grand excès d'acide sulfurique et avec les précautions qui viennent d'être indiquées, on arrive à des chiffres assez peu éloignés entre eux, tels que

8,3; 7,5; 8,4; 8,9.

Ces chiffres répondent sensiblement à 3^{éq} d'oxygène absorbés.

Les dosages par le permanganate doivent être exécutés en introduisant le sel d'argent d'un seul coup dans le mélange de permanganate et d'acide sulfurique, fait au préalable et en excès ; car l'acide hypoazoteux mis en liberté à l'avance absorbe lentement l'oxygène de l'air. Ainsi, par exemple, la dissolution de cet acide, introduite dans un grand flacon plein d'air et dosée seulement le lendemain, n'a plus absorbé que 1,2 d'oxygène, aux dépens du permanganate, au lieu de 8,3. L'air avait donc fourni 7,1 d'oxygène pendant cet intervalle.

Les liqueurs, étudiées après l'oxydation par le permanganate, ne renferment pas d'ammoniaque ; mais elles dégagent par l'ébullition une dose considérable de protoxyde d'azote. Dans une même expérience, on a dosé l'oxygène absorbé et le protoxyde d'azote (en extrayant celui-ci avec la pompe à mercure et en le dosant par détonation, au moyen de l'hydrogène). On a obtenu, pour 100 parties de sel

O fixé	8,3
AzO dégagé	8,0

Ces chiffres répondent très sensiblement à

$$Az^2O^5Ag^2 + O^3 + HO = AzO^5, HO + AzO + 2AgO \text{ (combiné)}.$$

C'est donc une nouvelle confirmation de la formule $Az^2O^5Ag^2$. Ainsi cette formule s'accorde pour le mieux avec les analyses, avec la décomposition par la chaleur, ou par la distillation, enfin avec les oxydations et avec la dose des agents oxydants employés.

DEUXIÈME PARTIE

MESURES ET DONNÉES CALORIMÉTRIQUES.

I. — Chaleur de formation.

Nous avons déterminé la *chaleur de formation de l'hypoazotite d'argent* en l'oxydant par l'eau de brome, conformément à l'une des méthodes précédemment décrites; cinq des dosages donnés plus haut se rapportent même aux expériences calorimétriques faites entre 12° et 14°. Les chiffres obtenus, sans avoir une concordance aussi grande que nous l'aurions désiré, sont cependant suffisamment voisins. En voici la liste, rapportée aux expériences des pages 239 et 240.

1re série. — *Action opérée d'un seul coup, pour la formation de* $AgBr = 108^{gr}$.

3e essai....	$29,83^{Cal}$	moyenne : $30^{Cal},68$
4e essai....	$31,54$	

2e série. — *Actions successives de* HCl *et de* Br.

5e essai....	$28,00^{Cal}$	moyenne : $28^{Cal},62$
6e essai....	$29,85$	
7e essai....	$28,00$	

La moyenne générale des deux séries est : $29^{Cal},65$.

Je rappellerai que le rapport expérimental entre l'argent et le brome, en équivalents, a été trouvé en moyenne 3,71; chiffre un peu trop fort, comme il a été dit, à cause des pertes de brome par évaporation. Le rapport théorique est 3,50.

Soit donc l'état initial

$$Az^2O^5Ag^2 + 7HO + 7Br\,gaz + eau.$$

On arrive à l'état final par le cycle suivant :

$Az^2 + O^5 + Ag^2 = Az^2O^5Ag^2$	x (1)
$7(H + O) = 7HO$, dégage	$34,5 \times 7 = +241,5$
7 Br gazeux + eau = 7 Br dissous ..	$+ 29,0$
Réaction (pour 2AgBr formés)....	$+ 59,3$
	$x + 329,8$

L'état final étant

$$2\,AzO^6H \text{ étendu} + 5\,HBr \text{ étendu} + 2\,AgBr,$$

on parvient à ce même état final, en suivant le cycle que voici :

$2(Az + O^6 + H)$ + eau = AzO^6H étendu.....	$+ 97,6$
$5(H + Br\,gaz)$ + eau = 5HBr étendu.....	$+167,5$
$2(Ag + Br\,gaz) = 2\,AgBr$	$+ 55,4$
	$+320,5$

Les deux sommes thermiques étant égales, il en résulte

$$x = -9^{Cal},3.$$

Telle est la chaleur absorbée dans la réunion des éléments : $Az^2 + O^5 + Ag^2$.

On a encore, depuis l'azote, l'oxygène et l'oxyde d'argent,

$$Az^2 + O^3 + 2\,AgO \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -16^{Cal},3$$

Pour passer à la *chaleur de formation de l'acide hypoazoteux* lui-même, nous avons mesuré la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur l'hypoazotite d'argent : soit, pour 1 éq d'argent, Ag, contenu dans ce composé,

$$\left.\begin{array}{l} +9^{Cal},15 \\ +8^{Cal},73 \end{array}\right\} \text{moyenne : } 8^{Cal},94,$$

ce qui fait pour Ag^2 : $+17,88$.

(1) En négligeant la chaleur d'hydratation du précipité.

L'acide hypoazoteux subsiste d'ailleurs après cette séparation; au moins pendant la durée de l'expérience, comme le montre la concordance des dosages de brome effectués plus haut par deux voies différentes : par exemple, en traitant d'abord le sel d'argent par l'acide chlorhydrique, puis par le brome; ou bien en employant les deux réactifs simultanément. S'il s'était formé immédiatement du protoxyde d'azote dans le premier cas, celui-ci n'étant pas oxydable par le brome, le poids de celui-ci, absorbable consécutivement, aurait été moindre.

Ceci posé, la réaction

HCl étendu $+ AgO = AgCl + HO$, dégage ..... $+20^{Cal},1$

d'où résulte

Az^2O^3 étendu $+ 2AgO = Az^2O^5Ag^2$,
dégage..... $+40,2-17,9 = +22^{Cal},3$

soit $+11,15$, par équivalent d'oxyde combiné.

On a, dès lors,

$Az^2 + O^3 +$ eau $= Az^2O^3$ ét., absorbe. $-16,3-22,3-38^{Cal},6$

L'acide hypoazoteux est donc formé depuis ses éléments avec absorption de chaleur; ainsi que les analogies et l'instabilité de l'acide lui-même permettaient de le prévoir.

II. — Chaleur d'oxydation.

La transformation de l'acide hypoazoteux en acide azotique par oxydation (mesurée au moyen du brome) dégage

Az^2O^3 étendu $+ O^7 + 2HO = 2(AzO^5, HO)$ étendu. $+67^{Cal},2$

soit $9^{Cal},6$ par équivalent (8^{gr}) d'oxygène fixé.

C'est là un chiffre à peine supérieur à celui que l'on obtient pour la transformation de l'acide azoteux dissous en acide azotique étendu :

AzO^3 étendu $+ O^2 + HO = AzO^5, HO$ étendu ..... $+18^{Cal},5$

ou $9^{Cal},25$ par chaque équivalent O, fixé.

Cependant, si l'on envisage les deux oxydations successives, le calcul montre que l'oxydation de l'acide hypoazoteux changé en acide azoteux dégage un peu plus de chaleur, soit $+10^{Cal},1$ par 8^{gr} d'oxygène fixé, que celle de l'acide azoteux changé en acide azotique ($+9^{Cal},25$) : remarque conforme à celle que l'un de nous a eu occasion de faire pour la chaleur dégagée par la fixation successive de $2^{éq}$ d'oxygène sur le bioxyde d'azote ($+10^{Cal},5$ et $+8^{Cal},5$ dégagées). Le changement même des sels correspondant les uns dans les autres dégagerait, pour les sels d'argent solides,

Hypoazotite changé en azotite.	$+10^{Cal},4$ pour chaque O fixé (8^{gr})
Azotite en azotate.....	$+8^{Cal},6$

Pour les sels de potasse dissous, l'écart est accru en raison de la différence des chaleurs de neutralisation :

Hypoazotite changé en azotite dégagerait.	$+13^{Cal},6$
Azotite en azotate	$+10^{Cal},8$;

mais ce sont toujours là des relations du même ordre.

Examinons maintenant les autres réactions au point de vue calorimétrique.

L'oxydation par le permanganate, avec formation de protoxyde d'azote (en faisant abstraction de la chaleur propre due à la réduction du permanganate),

Az^2O^3 étendu $+ O^3 + HO = AzO^5$, HO étendu $+$ AzO gaz, dégage..... $+42^{Cal},3$

La décomposition lente de l'acide hypoazoteux, au contact de l'atmosphère, avec formation de protoxyde d'azote, est probablement accompagnée par une oxydation analogue du bioxyde d'azote, effectuée aux dépens de l'oxygène, tant gazeux que dissous.

III. — Chaleur de décomposition.

Le dédoublement pur et simple de l'acide hypoazoteux

Az^2O^3 étendu $= AzO$ gaz $+ AzO^2$ gaz, dégagerait . . . $+6^{Cal},4$

Le protoxyde d'azote peut être formé sans bioxyde par d'autres dédoublements, tels que le suivant (p. 239), qui dégage beaucoup plus de chaleur :

$4\,Az^2O^3$ dissous $+$ eau $= 7\,AzO$ gaz $+ AzO^5, HO$ étendu dégage . . . . . $+96^{Cal},6$

soit $+24^{Cal},1$ pour Az^2O^3.

Les combinaisons de l'ordre de l'acide hypoazoteux ont une mobilité et une complexité de réactions, qui s'expliquent par leur formation endothermique. On connaît bien des phénomènes analogues dans la série des oxydes inférieurs du soufre et du phosphore ; sans parler de l'oxyammoniaque, laquelle fournit aussi fort aisément du protoxyde d'azote.

IV. — Chaleur de neutralisation.

Nous avons cherché à évaluer la *chaleur de neutralisation de l'acide hypoazoteux par les alcalis,* en décomposant le sel d'argent par les chlorures alcalis. La réaction est presque immédiate. Nous avons obtenu

$Az^2O^5Ag^2 + 2KCl$ étendu, vers 14° . . . . . $+5^{Cal},50$

Avec le chlorure de baryum, BaCl, le dégagement de chaleur a été plus notable ; mais il paraît se compliquer de la précipitation partielle de l'hypoazotite de baryte. Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, il se produit une décomposition spéciale, avec mise à nu d'ammoniaque, déjà observée par M. Divers.

D'après le chiffre ci-dessus, on a pour la combinaison de la potasse avec l'acide hypoazoteux, à 14° :

Az^2O^3 étendu $+ 2KO$ étendue, dégage . . . .

$$2(+8,9 + 13,8 + 2,75 - 20,1) = + 2 \times 5^{Cal},35$$

Comparons maintenant ces résultats avec les nombres analogues, relatifs aux deux autres acides de l'azote.

	Cal
AzO^5, HO étendu + AgO, formant AzO^5, AgO solide..	+10,7
AzO^3 étendu + AgO, formant AzO^3, AgO solide.....	+12,1
$\frac{1}{2}Az^2O^3$ étendu + AgO, formant $\frac{1}{2}Az^2O^3$, AgO.....	+11,1

Ce sont presque les mêmes valeurs pour l'oxyde d'argent, formant des sels solides avec les trois acides de l'azote.

Pour la potasse, au contraire, formant des sels dissous, on a :

	Cal
AzO^5, HO étendu + KO étendue.....	+13,8
AzO^3 étendu + KO étendue.....	+10,6
$\frac{1}{2}Az^2O^3$ étendu + KO étendue.....	+ 5,4

La faiblesse relative des derniers acides, faiblesse corrélative de leur richesse décroissante en oxygène, s'accuse ici de plus en plus.

En terminant, nous croyons devoir donner le calcul des chaleurs de formation des hypoazotites d'après l'ancienne formule. Le calcul ne peut avoir lieu que suivant cette hypothèse, que l'oxydation par le brome ne serait pas tout à fait complète, 3,71 équivalents d'oxygène ayant été fixés au lieu de 4; ce qui revient à admettre que l'action du brome aurait dû dégager $+30^{Cal},65$ par équivalent d'argent (en tenant compte de la formation de AgBr, qui n'est pas changée). On trouve ainsi :

	Cal
$Az + O^2 + Ag = AzO^2Ag$.....	— 8,25
Az + O + eau = AzO dissous.....	—22,9
AzO dissous + AgO = AzO^2Ag précipité..	+11,15
AzO dissous + KO = AzO^2K dissous	+ 5,35

Les déductions et rapprochements généraux demeurent d'ailleurs les mêmes.

RECHERCHES PHOTOMÉTRIQUES SUR LE SPECTRE DE L'HYDROGÈNE;

PAR M. H. LAGARDE.

HISTORIQUE ET INTRODUCTION.

Des observations d'intensité lumineuse dans les spectres des gaz. — L'étude des spectres des gaz et des variations qu'ils présentent dans des conditions diverses constitue une des recherches les plus complexes de la spectroscopie actuelle. Sans parler de la question si controversée des spectres multiples appartenant à un même corps simple, les impuretés peuvent modifier notablement l'aspect du spectre ordinaire d'un gaz. De plus, en changeant les conditions de température et de pression, l'intensité des raies fondamentales croît ou décroît suivant une loi inconnue, et la détermination de l'apparence que présente un gaz impur devient un problème très compliqué, par suite de la visibilité variable des différentes raies.

En ne considérant donc, comme on l'a fait jusqu'ici, que les lignes principales du spectre d'un gaz supposé pur, en déterminant avec précision les longueurs d'onde correspondantes, on ne définit pas réellement le spectre de ce gaz. En effet, les raies que l'on appelle caractéristiques sont celles dont on constate le plus nettement la présence, dans les limites de pression et de température où l'on opère d'ordinaire; mais, dans d'autres conditions, ces raies peuvent ne pas apparaître ou rester très faibles, tandis que de nouvelles prennent une grande intensité. Ces dernières ne devraient-elles pas alors être placées parmi les caractéristiques du gaz, tandis qu'on les regarde habituellement comme accessoires, soit que leur intensité reste trop faible

dans les conditions ordinaires, soit qu'elles ne se manifestent réellement que dans les conditions nouvelles, et qu'on les considère alors comme l'indice d'une dissociation du gaz simple, ainsi que le veut M. Lockyer, ou bien d'un nouveau mode vibratoire devenant possible seulement à cette pression et à cette température?

Ces transformations peuvent déjà être observées dans le spectre des gaz, malgré les limites restreintes de nos moyens d'observation. En faisant varier la pression et l'énergie de la décharge électrique dans un tube de Geissler, l'intensité de certaines raies devient nulle dans des conditions déterminées ([1]), et d'autres raies apparaissent pour des valeurs spéciales de l'énergie et de la pression ([2]). Les spectres des corps célestes manifestent, d'une manière bien plus frappante, ces variations dans l'intensité des raies fondamentales d'un même corps. Ainsi, dans les protubérances solaires ([3]), dans les nébuleuses ([4]), dans la lumière des planètes ([5]), on a caractérisé l'hydrogène par une seule de ses raies, qui est tantôt la raie rouge, tantôt la raie bleue. Quoique le mode d'action de l'électricité sur les gaz raréfiés soit encore trop peu connu pour permettre de comparer par induction les effets d'incandescence d'un gaz, sous l'action de l'effluve, aux phénomènes lumineux des corps célestes ([6]), l'étude des variations des spectres électriques des gaz constitue néanmoins, au point de vue d'une simple analogie, une recherche du plus haut intérêt.

A notre connaissance, les données précises sur ce sujet manquent à peu près complètement, et aucune méthode

---

([1]) Lockyer, *The spectroscope and its applications*, p, 67.

([2]) Lockyer, *Recherches sur les rapports de l'analyse spectrale avec le spectre du Soleil* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVI, 1879, p. 178).

([3]) Greenwich, *Spectroscopic and photographic Results;* 1881, p. 3, 4 et 6.

([4]) Secchi, *Les Étoiles,* t. II, p. 17; 1879.

([5]) Secchi, *Le Soleil,* t. II, p. 399; spectre d'Uranus.

([6]) Secchi, *Le Soleil,* t. I, p. 274.

susceptible de quelque rigueur n'a été jusqu'à présent employée à la comparaison des intensités lumineuses que peut prendre une raie de longueur d'onde déterminée, lorsque le gaz n'est pas illuminé dans des conditions identiques.

Les résultats déjà obtenus dans cette analyse quantitative des spectres d'émission discontinus des gaz ou des vapeurs sont fort peu nombreux, et nous n'avons à signaler que quelques estimations approximatives des intensités relatives des raies spectrales de l'hydrogène.

En général, on s'est borné à observer les intensités relatives dans le spectre, comme on en peut juger à la simple inspection, et à les indiquer par des numéros d'ordre. C'est le système déjà employé pour la notation des raies fortes et faibles dans le Mémoire classique de Robert Thalén (1), et c'est encore cette évaluation très arbitraire qui est usitée pour les recherches sur le spectre du Soleil : dans le catalogue des raies renversées de la chromosphère, d'après Young (2), nous relevons, par exemple, les nombres suivants, qui indiquent l'éclat relatif des diverses raies de l'hydrogène :

$$H_\alpha = 10, \quad H_\beta = 75, \quad H_\gamma = 50, \quad H_\delta = 20.$$

A la suite des belles observations d'Huggins (3) sur les spectres des nébuleuses 37 H.IV Draconis et 73 H.IV Cygni, qui ne présentent que la raie F de l'hydrogène, M. Ch. Fiévez, astronome de l'observatoire de Bruxelles, fit quelques recherches pour savoir si, de la présence d'une seule raie d'un élément dans un corps céleste, on peut conclure

---

(1) Robert Thalén, *Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques* (*Nova acta Reg. Soc. Upsal.*, 3e série).

(2) Young, *Catalogue des raies renversées dans le spectre solaire.* — Secchi, *Le Soleil*, t. II, p. 60; t. VI, 1868.

(3) Huggins, *On the spectra of some of the nebulæ* (*Philos. Trans.*, p. 437; 1864).

avec probabilité à l'existence de cet élément. Il établit [1] quel est l'ordre de disparition des raies, lorsqu'on rétrécit, au moyen d'un diaphragme, le faisceau lumineux émané de la source et projeté sur la fente d'un spectroscope. Ses expériences sur l'hydrogène ont montré que, pour un même tube de Geissler, dont la pression est constante, la raie violette disparaissait la première, puis la raie rouge et enfin la raie bleue, qui était la plus persistante. Nous nous bornerons à faire remarquer que cet ordre de disparition est simplement relatif à l'appréciation de l'œil, et n'implique rien sur l'intensité objective des raies de l'hydrogène : d'ailleurs, cet affaiblissement d'intensité, qui ne permet, dans certains cas, d'observer qu'une seule des raies de l'hydrogène, peut aussi bien tenir à la pression du gaz qu'à une déperdition par l'effet de la distance.

Crookes, dans son étude sur la viscosité des gaz raréfiés [2], a institué aussi quelques recherches spectrales accessoires sur l'hydrogène dans les tubes à vide. Sans définir l'énergie de la décharge électrique, il a observé, à la simple vue, l'ordre des intensités pour diverses pressions, et il a constaté que, pour une pression très basse, la raie bleue F finit par subsister seule dans le spectre. Dans ces travaux nous ne trouvons aucun nombre pouvant mesurer avec exactitude l'éclat des raies de l'hydrogène dans des conditions diverses d'illumination et de pression.

Cependant les comparaisons d'intensité lumineuse dans des régions définies du spectre peuvent se faire avec assez de rigueur pour servir actuellement à l'analyse chimique quantitative des solutions absorbantes. Les travaux de Sor-

---

(1) Fiévez, *Recherches sur l'intensité des raies spectrales de l'hydrogène et de l'azote en rapport avec la constitution des nébuleuses* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XX, p. 179; 1880).

(2) Crookes, *Sur la viscosité des gaz très raréfiés* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIV, p. 426; 1881).

by ([1]), de Vierordt ([2]), de Vogel ([3]), pour ne citer que les principaux, ont fait connaître comment l'emploi de spectrophotomètres permettait de pareilles déterminations. Mais, dans cette application, il suffit de comparer deux plages contiguës d'une certaine étendue prises dans deux spectres dont l'un correspond aux rayons ayant traversé la solution absorbante. Les deux spectres continus étant fournis ou bien par la même source, lampe Carcel ou bec de gaz, ou bien par deux lampes à gaz branchées sur le même tuyau d'arrivée ([4]), on n'a pas à se préoccuper des variations d'intensité qui se produisent dans le cours des mesures, ces variations influençant à la fois les deux spectres.

Si l'on veut appliquer cette méthode à la détermination des intensités dans un spectre d'émission discontinu, on éprouve de sérieux embarras. Il s'agit de comparer la raie spéciale étudiée à une plage excessivement étroite de même longueur d'onde, prise dans le spectre continu d'une source type; de plus, les variations de la source influent seulement ici sur le spectre de comparaison; d'où la nécessité d'employer un étalon défini et comparable à lui-même à tous les instants. Indépendamment de ces difficultés, qu'on peut résoudre par des dispositions spéciales de l'appareil photométrique, d'autres plus grandes se présentent lorsqu'on veut définir avec précision les conditions d'illumination du gaz étudié. Alors interviennent à la fois les phénomènes de stratification et de sensibilité dans les tubes de Geissler, les modifications dans la pureté ou la pression

---

([1]) Sorby, *Quart. journal of microsc. Society*. London; p. 358.

([2]) Vierordt, *Quantative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie*. Tübingen; 1876.

([3]) Vogel, *Praktische Spectralanalyse der irdischer Stöffe*. Nordlingen; 1877.

([4]) Crova, *Ann. de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX; 1883.

du gaz et les variations de l'intensité du courant et de la différence de potentiel aux électrodes, qui en résultent.

Le travail que nous présentons aujourd'hui, et qui embrasse une période de plus de deux années d'observations continues, n'a pas la prétention de résoudre entièrement les questions nombreuses que soulève cette étude. Le but plus modeste de ce Mémoire est de démontrer que, pour les gaz illuminés par la décharge électrique avec des pressions et des courants variables, la comparaison rigoureuse des spectres d'intensité différente est possible et relativement facile, grâce à certains dispositifs appropriés.

Plan général. — Pour restreindre encore le champ de nos recherches, nous les avons bornées à un gaz unique et dans des limites assez étroites d'énergie électrique et de pression. Nous avons choisi l'hydrogène, le seul gaz qui ne présente qu'un petit nombre de lignes spectrales bien définies et dont les raies brillantes se manifestent le plus souvent dans les corps stellaires. Nous nous sommes spécialement attaché à la mesure des intensités relatives des trois raies H_α, H_β, H_γ de ce gaz, celle des raies ultra-violettes n'étant accessible que par la Photographie ou par les phénomènes de fluorescence, auxquels nous n'avons pu avoir recours.

Dans l'ensemble que nous présentons, nous sommes loin de croire que nous ayons résolu ou même abordé toutes les questions que comporterait l'étude photométrique des tubes à hydrogène raréfié; c'est un sujet fort complexe, qui nécessiterait de longues années de travail et les efforts de plusieurs. Nous ne prétendons pas non plus avoir employé le meilleur dispositif expérimental : pour diverses mesures (mesure de la différence de potentiel, mesure de l'intensité du courant), nous serions arrivé à plus de précision et de certitude en faisant usage d'appareils bien connus; mais les frais, relativement considérables, nécessités par notre

installation, ont dû faire remettre à une époque ultérieure l'acquisition d'instruments qui nous eussent été fort utiles. Nous les avons remplacés par des instruments destinés à un autre usage, et qui, dans les conditions actuelles, ne pouvaient guère donner que des valeurs approximatives, indispensables cependant à obtenir pour la discussion des résultats. Le local même dont nous disposions rendait nos expériences très pénibles et souvent incertaines. Bien des fois, nous avons dû interrompre toute une série de mesures, à cause des fuites des robinets ou des mastics de notre appareil, occasionnées par les variations extrêmes de température auxquelles il était soumis.

Si, malgré les difficultés, nous avons mené notre étude à bonne fin, nous le devons au concours obligeant de M. Crova, professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Montpellier, qui a bien voulu laisser à notre disposition pendant deux ans, dans son laboratoire, le matériel et les aides nécessaires pour notre travail, et dont les conseils et la haute expérience nous ont été d'un grand secours dans toutes ces recherches. Qu'il nous soit permis de lui en témoigner ici notre entière gratitude. Nous devons adresser aussi nos remerciements au Conseil général de l'Hérault, qui, en nous attribuant pendant deux années successives une bourse de doctorat, nous a mis à même de consacrer notre temps à cette étude.

A cause même des difficultés que nous venons de signaler, nous avons jugé utile de donner à quelques parties de notre exposé un certain développement. Pour des observations d'intensité lumineuse qui, au premier abord, ne paraissent susceptibles que d'une approximation grossière, il importait en effet d'établir que les mesures expérimentales comportaient le degré de précision que l'on attribue aux valeurs finales : aussi n'avons-nous pas hésité à donner les tableaux de nos expériences dans leur ensemble, avec les calculs permettant de retrouver facilement toutes les me-

sures intermédiaires qui conduisent aux résultats définitifs.

Ces résultats font connaître seulement les intensités physiologiques relatives ; car si, en valeur absolue, l'énergie radiante d'une vibration de longueur d'onde déterminée doit s'exprimer en unités calorifiques ou mécaniques, la faiblesse des spectres gazeux interdisait toute tentative directe dans cette voie et rendait nécessaire l'usage d'une comparaison photométrique. Mais ces mesures photométriques ne présenteraient qu'un intérêt assez restreint, si l'on ne définissait pas exactement, en unités absolues, les conditions d'illumination du gaz et sa pression, et surtout si l'on ne s'attachait pas à éliminer les actions perturbatrices : de là l'obligation d'étudier, en premier lieu, les circonstances principales qui peuvent influer sur l'intensité de la lumière émise.

Aussi avons-nous consacré la première Partie de ce Mémoire à définir les spectres accidentels d'impuretés, capables de faire varier l'éclat des raies propres de l'hydrogène et les conditions dans lesquelles ils se manifestent. Ces considérations nous ont permis de combiner une disposition pratique du voltamètre producteur d'hydrogène, du tube électrique et des pompes destinées à effectuer un vide aussi parfait que possible.

La description des appareils électriques et la mesure de l'énergie disponible aux électrodes, dans des conditions diverses de pression, font l'objet de la seconde Partie, où nous nous sommes attaché à établir les diverses valeurs par lesquelles passe la différence de potentiel aux électrodes, lorsqu'on fait varier la pression dans les tubes à vide que nous avons employés. L'observation de certaines particularités de la décharge sensitive fait voir que les mesures ne sauraient être comparables qu'entre des limites définies de pression.

Enfin la troisième Partie comprend la description de la

méthode photométrique et les résultats obtenus, au moyen desquels nous établissons la loi que suivent les intensités relatives dans la limite de nos expériences, en indiquant en même temps la possibilité de suivre une marche rationnelle dans l'examen de ces phénomènes si complexes et encore si peu étudiés.

PREMIÈRE PARTIE.

PRODUCTION DU SPECTRE DE L'HYDROGÈNE. — CONDITIONS DE PURETÉ.

Raies fondamentales. — Lorsqu'on fait passer une série de décharges électriques entre deux électrodes de platine, soudées dans un tube de verre renfermant de l'hydrogène raréfié, le tube émet une lumière rose-carmin qui, analysée au spectroscope, se compose généralement de trois raies brillantes, l'une rouge (H_α), la seconde bleue (H_β), la troisième violette (H_γ). Mais, indépendamment des variations d'éclat que subissent ces trois raies, suivant les conditions de l'expérience, et que nous nous proposons d'examiner plus loin, le spectre de l'hydrogène ne se présente pas le plus souvent avec cette simplicité, et d'autres lignes variables moins brillantes apparaissent le plus souvent dans l'intervalle des premières. Parmi celles-ci, les unes doivent être attribuées sûrement à des impuretés du gaz ; l'origine des autres est moins certaine. Par suite de ces complications, on est encore loin de savoir quel est exactement le spectre *complet* de l'hydrogène, qui, d'après un travail récent [1], ne se composerait pas de moins de quatre cents raies.

---

[1] P. Smyth, *Spectres des gaz dans les tubes à vide* (*Trans. Edinb. Roy Soc.*, t. XXX, Part I, p. 93 ; 1882).

Une étude rapide de celles de ces raies qui se manifestent le plus communément est tout d'abord nécessaire, au début de la question, pour deux raisons principales : parce qu'il est presque impossible d'éviter la présence de certaines de ces raies et qu'on doit les signaler et les décrire, comme on indique en Chimie les impuretés qui peuvent entraver une analyse ; en second lieu, tandis que des impuretés déterminées donnent des raies qui, dans un spectroscope de dispersion moyenne, peuvent renforcer l'intensité d'une raie de l'hydrogène, la présence d'autres corps peut, au contraire, empêcher l'apparition de certaines de ces raies propres du gaz, et c'est une cause d'erreur qu'il convient de signaler et d'éviter dans des recherches sur l'éclat intrinsèque des lignes de l'hydrogène.

Nous devrons donc énumérer en peu de mots quelles sont les raies que l'on peut nommer *fondamentales*, et qui sont actuellement attribuées à l'hydrogène, en rappelant les recherches principales dont ce spectre a été l'objet. Cet historique de la découverte successive des raies brillantes de l'hydrogène est intimement lié à celui de l'analyse spectrale de l'étincelle électrique, et commence à une date de beaucoup postérieure aux premières recherches spectroscopiques.

La raie rouge est la première qui ait été constatée. Dans son étude sur la composition de la lumière émise par l'étincelle entre des conducteurs de diverse nature et dans différents milieux, Masson [1] signale cette ligne rouge de l'hydrogène, mais sans la rapporter à sa véritable origine. Angström [2], le premier, sépara nettement le spectre du gaz de celui du métal de l'électrode. Dans un diagramme qu'il donne du spectre de l'hydrogène, il représente trois

---

[1] Masson, *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XXXI (1851), p. 295 et t. XLV (1855), p. 385.

[2] Angström, *Annales de Poggendorff*, t. XCIV, p. 144 (1853).

maxima d'intensité dans le rouge, le bleu et le violet, qui correspondent aux raies H_α, H_β, H_γ de l'hydrogène, ces raies apparaissant à la pression atmosphérique sous forme de bandes diffuses.

Van der Villigen [1] donne, dans son Mémoire sur les étincelles d'induction dans divers gaz et sous diverses pressions, l'indication de quatre raies pour l'hydrogène.

Plücker [2], en étudiant les gaz raréfiés contenus dans des tubes préparés par M. Geissler, trouve qu'en opérant avec de l'hydrogène on obtient un spectre de lignes nettement déterminées. Ses études, continuées en collaboration avec M. Hittorff [3], l'ont porté à attribuer à l'hydrogène deux spectres distincts, l'un formé de raies brillantes déjà connues (spectre secondaire), l'autre cannelé et formé de bandes estompées (spectre primaire). Le nombre de ces spectres distincts fut encore augmenté par Wüllner [4], qui en décrit quatre apparaissant à diverses pressions. Mais la discussion des spectres multiples attribués à l'hydrogène par Wüllner, Plücker et les autres expérimentateurs ne permet d'ajouter, d'une manière à peu près certaine, aucune raie nouvelle au spectre fondamental du gaz.

Les longueurs d'onde des quatre raies connues sont, en millionièmes de millimètre, d'après Angström,

$$H_\alpha = 656,18 \quad H_\beta = 486,06, \quad H_\gamma = 434,00, \quad H_\delta = 410,12.$$

Récemment, dans une étude photographique des étoiles du premier type, M. W. Huggins [5] a été conduit à

---

(1) Van der Villigen, *Ann. de Pogg.*, t. CVI, p. 610 (1859). *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVII, p. 367 (1859).

(2) Plucker, *Ann. de Pogg.*, t. CVII (1859); *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVII, p. 497 (1859).

(3) *Philosoph. Transact.* (1865), t. CLV, p. 11.

(4) Wullner, *Pogg. Annalen*, t. CXXXV, p. 497 (1869).

(5) W. Huggins, *On the Photographic Spectra of Stars* [*Philosoph. Trans.*, t. CLXXI, IIe Partie, p. 677 (1880)].

considérer comme appartenant à l'hydrogène un certain nombre de lignes situées dans l'ultra-violet, qui forment avec les raies H_γ et H_δ une série se reproduisant, d'une manière frappante, dans les étoiles de ce type. La première de ces raies nouvelles n'est autre que la raie H du spectre solaire; les longueurs d'onde de cette série sont

396,8 388,7 383,4 379,5 376,7 374,5 373,0 371,7 370,7 369,9

Le Dr Vogel (1), dans ses recherches photographiques sur le spectre de l'hydrogène, a, en effet, constaté la présence des quatre premières raies de la série. M. Lockyer (2), dans ses photographies de l'hydrogène, décrit une ligne qui coïncide avec H du spectre solaire. Dès 1877, Rand Capron (3) donnait des photographies de l'hydrogène qui, réduites en longueurs d'onde, montrent très nettement deux raies : $\lambda = 396,8$ et $\lambda = 388,7$. Enfin nous avons nous-même pu obtenir dans nos tubes à hydrogène, lorsque la pression n'était pas très basse, une raie assez brillante, plus réfrangible que H_δ et qui semble coïncider en position avec la raie 396,8.

Nous ajouterons à cette nomenclature que M. Lockyer croit voir, dans la raie D_3, des protubérances solaires, et dans la raie 1474 K de la couronne, des raies dues à des formes particulières de l'hydrogène (4).

En résumant ces divers travaux, on peut donc attribuer à l'hydrogène les raies 656,18; 486,06; 434,00; 410,12; et dans l'ultra-violet au moins les premières de la série d'Huggins : 396,8; 388,7 (5).

Enfin, comme coïncidences remarquables, nous citerons

---

(1) Vogel, *Monatsbericht der Kœnigl. Akad. der Wiss.;* juillet 1879.

(2) Lockyer, *Proceed. Roy. Soc.;* décembre 1879.

(3) Rand Capron, *Photographed Spectra.* London; 1877, *Pl. XXVI.*

(4) Lockyer, *Recherches sur les rapports de l'analyse spectrale avec le spectre du Soleil* [*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVI, p. 140 (1879)].

(5) Rand Capron, *Pl. XIII.*

deux raies du niobium dans l'arc électrique 486,1; 410,1, qui se trouvent fort rapprochées des raies H_β et H_δ de l'hydrogène; la raie 410,1 de l'indium, très difficile à séparer de la raie H_δ (1), mais plus réfrangible qu'elle; enfin, dans le spectre de bandes de l'azote, la bande la plus vive dans le violet 434,6, qui peut venir se superposer accidentellement à H_γ. Ces coïncidences sont utiles à connaître, à cause des renforcements subits et inattendus que peuvent subir les raies de l'hydrogène (2), par suite de la présence de ces divers corps.

Spectres d'impuretés. — La question des spectres multiples, posée à la suite des travaux de Plücker et de Wüllner, semble aujourd'hui définitivement résolue, du moins pour l'hydrogène. Les raies constatées accidentellement avec ce gaz ne seraient dues qu'à des impuretés, dont il est difficile de débarrasser complètement le gaz.

Ainsi, le spectre particulier de lignes brillantes apparaissant dans le voisinage de la double raie du sodium, d'après Plücker (3), est dû, d'après les remarques d'Angström (4), à l'acétylène, dont le spectre a été établi par M. Berthelot (5), et qui peut se maintenir sans altération dans un tube de Geissler, en présence d'une quantité convenable d'hydrogène et sous une pression assez basse.

En opérant avec la machine de Holtz sans condensateur, vers la pression de 30^{mm}, Wüllner (6) obtint avec l'hydrogène un spectre analogue, qui se composait dans le jaune d'une foule de lignes, aux environs de la raie D, et

---

(1) Liveing et Dewar, *De l'identité des raies spectrales de différents éléments* [*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXV, p. 198 (1882)].

(2) Voir *les expériences de Lockyer sur l'hydrogène et l'indium* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVI, p. 138).

(3) Plucker et Hittorff, *Phil. Trans.*, t. CLV, p. 21.

(4) Angström, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 369; 1871.

(5) Berthelot, *Nouvelles recherches de Thermochimie* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 192).

(6) Wullner, *Pogg. Annalen*, t. CXXXV, p. 497 (1869).

qu'il reconnut identique dans cette portion avec le spectre déjà décrit par Plücker et Hittorff. En outre, il indique un système de bandes nébuleuses dans le vert et dans le bleu, la raie H_β restant nettement visible : ce spectre disparaît lorsqu'on ajoute le condensateur. Ces bandes nébuleuses, dont la position est peu précise, sont probablement dues au carbone. La disparition de ces lignes supplémentaires, lorsqu'on ajoute le condensateur, avait été déjà notée par Plücker et Hittorff, et l'on doit remarquer, dès maintenant, que, tandis que, par un accroissement de l'intensité de la décharge, l'éclat des raies de l'hydrogène augmente notablement, celui du spectre d'impuretés décroît au contraire très vite.

Avec de l'hydrogène desséché par l'acide sulfurique, se manifeste, à basse pression, un spectre singulier, que Wüllner a décrit comme nouveau sous le nom de *spectre des six groupes* (1). A partir de 3^{mm} de pression, on n'aperçoit que les lignes brillantes H_α, H_β, H_γ, qui deviennent de plus en plus faibles à mesure que la pression diminue, et laissent apparaître un troisième spectre d'un éclat très vif, lorsque la pression du gaz n'est plus que d'une fraction de millimètre. Mais Angström a démontré, par la comparaison des longueurs d'onde (2), que ce spectre singulier n'était autre que celui du soufre. Au début de nos recherches, de l'hydrogène qui avait été desséché par de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique nous a donné accidentellement ce spectre ; comme il importe de le reconnaître à première vue, puisque les raies de l'hydrogène diminuent d'éclat lorsqu'il apparaît et que la raie bleue reste seule faiblement visible, nous en avons figuré l'aspect dans la *fig.* 1, en plaçant au-dessous le spectre de second

(1) Les nouveaux spectres de l'hydrogène de Wüllner ont été figurés dans une brochure publiée à l'occasion du Jubilé de l'Université de Bonn.

(2) Angström, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 372.

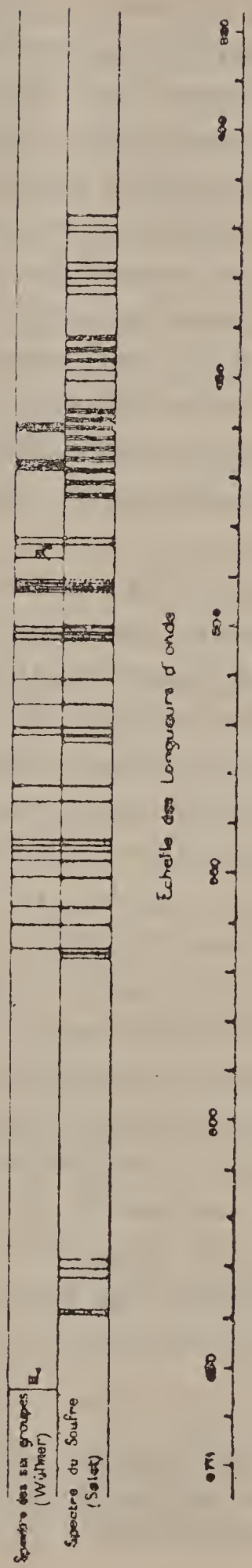


Fig. 1.

Spectre d'impureté.

ordre du soufre d'après M. Salet (1). (Les lignes pointillées de ce dernier spectre représentent des raies données par Plücker et Hittorff comme appartenant au soufre, et qui ne se trouvent pas dans les Tableaux de M. Salet.) Pour éviter ce spectre accidentel, nous avons, par la suite, proscrit absolument l'acide sulfurique de l'appareil producteur d'hydrogène et des pompes à faire le vide.

Récemment encore, Rand Capron (2), dans ses photographies du spectre de l'hydrogène, signale un grand nombre de raies dont il est facile d'établir la coïncidence avec celles que donne l'étincelle dans le gaz d'éclairage, d'après ses propres figures. La présence de ces raies n'affecte en rien le spectre de l'hydrogène, qui manifeste avec un grand éclat les raies 486, 434, 410, 396 et 388.

D'après P. Smyth (3), le spectre de l'hydrogène comprendrait des raies fort nombreuses, principalement dans l'orangé et le jaune; mais l'auteur reconnaît lui-même l'extrême difficulté d'éviter les impuretés, et il signale dans ses tubes, au bout de quelque temps de service, des variations anormales, bien faites pour inspirer des doutes sur ses déterminations.

Si, dans cette question sans cesse renaissante des spectres multiples de l'hydrogène, il est difficile de ne pas admettre que les impuretés du gaz sont la cause unique de ces aspects, c'est qu'on n'a jamais pu obtenir, avec de l'hydrogène, un spectre nouveau, ne renfermant absolument aucune des raies fondamentales, comme il semble que cela devrait être, si ce spectre était caractéristique de l'hydrogène dans des conditions déterminées de température et de pression. Au contraire, les spectres décrits ren-

---

(1) SALET, *Spectres des métalloïdes* [*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXVIII, p. 1 (1873)].

(2) RAND CAPRON, *Photographed Spectra* (1877), *Pl. XXVI* et *XXVII*.

(3) P. SMYTH, *Spectres des gaz dans les tubes à vide* [*Trans. Edinb. Roy. Soc.*, t. XXX, Part II, p. 93 (1882)].

ferment au moins quelques-unes des raies fondamentales et diffèrent tous entre eux; cette diversité porte à conclure que, avant d'attribuer à l'hydrogène un spectre particulier, il faudrait être sûr de connaître toutes les apparences spectrales que peut donner le mélange d'impuretés diverses, et surtout la présence des composés carbonés (1).

Spectres incomplets. — Les variations brusques de ces spectres, lorsqu'on modifie la pression ou qu'on ajoute un condensateur, nous semblent du reste rentrer dans le cadre des remarquables études de M. Berthelot (2) sur l'état d'équilibre d'un mélange gazeux complexe sous l'action de l'étincelle. Tantôt cet état d'équilibre correspond à une réaction unique, tantôt il résulte de deux réactions contraires qui se limitent l'une l'autre, et les proportions relatives des produits formés varient avec la pression. Enfin, indépendamment des actions électrolytiques, dans un mélange de divers gaz plus ou moins conducteurs et dont la conductibilité change avec la pression qu'ils possèdent dans le mélange, l'étincelle n'illuminera pas indifféremment tous les gaz. Il nous semble qu'elle les traversera comme passe une étincelle à travers un mélange de limaille de fer et de verre pilé. Les raies qui se manifesteront au spectroscope auront donc des intensités très diverses suivant la pression et l'intensité de la décharge, et même un gaz existant réellement dans le mélange pourra ne pas donner de spectre. C'est l'explication de ce fait que la présence de certains corps peut masquer les réactions spectroscopiques d'un gaz donné, et l'on doit tenir grand compte de ces considérations pour l'interprétation de ces phénomènes, parmi lesquels nous nous bornons à signaler ceux qui sont relatifs à l'hydrogène.

---

(1) *Voir* Rand Capron, *Spectres du gaz oléfiant, de l'éther, de la benzine; Pl. XXXIV* et suivantes.

(2) Berthelot, *Nouvelles recherches de Thermochimie* [*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVIII (1869)].

M. Salet a construit des tubes à hydrogène ne donnant absolument que les lignes fondamentales, lorsque le tube à gaz est chauffé, avant le remplissage, jusqu'au rouge sombre et traversé par de l'oxygène pur; il a rendu cette préparation pratique par l'emploi de ses tubes à gaines métalliques (1). Mais cette observation ne rend pas inutile la discussion précédente.

Si l'on avait reconnu l'existence certaine d'un spectre primaire, ce spectre pourrait se manifester indépendamment du spectre de lignes, et dans des conditions différentes de celles où l'on opère. D'un autre côté, il est probable que les tubes à hydrogène, lavés primitivement par un courant d'oxygène, retiennent un peu de vapeur d'eau. Plücker (2) indique dans son Mémoire qu'il n'a pu réussir à chasser les dernières traces d'eau hygroscopique, même en *chauffant fortement le tube spectral pendant l'évacuation*. Or la vapeur d'eau a une influence très marquée sur la pureté du spectre. Lorsqu'on veut remplir un tube d'hydrogène, il faut faire passer le gaz pendant un temps très long et faire, à plusieurs reprises, un vide très parfait pour se débarrasser des gaz primitifs. Au contraire, on obtient immédiatement un spectre très pur, se détachant sur un fond absolument noir, si l'on ajoute quelques traces de vapeur d'eau, comme nous avons pu le constater dans l'expérience suivante. Un tube de Geissler neuf, dans lequel on avait introduit une goutte d'eau, fut relié aux appareils à faire le vide; ce tube renfermait de l'air, et néanmoins, lorsque la pression fut réduite à 1^{mm} environ, le passage de la décharge dans le tube ne fit voir que les trois raies caractéristiques de l'hydrogène, avec une vivacité remarquable, et seulement ces trois raies. Pour rendre l'expérience concluante, on fit rentrer dans l'appareil une quan-

---

(1) Salet, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXVIII, p. 1.
(2) Plucker, *Phil. Trans.* (1865), p. 3.

tité très minime d'air extérieur, ce qui, dans le cas ordinaire, suffit pour faire apparaître, avec une grande netteté, le spectre de l'azote; mais le spectre de notre tube humide resta exactement le même, sans laisser apercevoir aucune trace de bandes ou de raies sur le fond absolument noir où se détachaient les raies de l'hydrogène. La même opération, plusieurs fois répétée, nous a toujours donné le même résultat. La présence de vapeur d'eau peut donc masquer complètement un spectre d'impureté. De plus, elle a une influence marquée sur l'intensité des raies fondamentales, dépendant probablement de ce que les conditions électriques du tube se trouvent alors profondément modifiées.

Il faut rapprocher de ce fait l'expérience bien connue, dans laquelle on illumine un tube de Geissler contenant de l'air raréfié : on n'obtient alors que le spectre de l'azote, l'oxygène demeurant complètement invisible.

De même, l'acide carbonique humide [1] ne donne que les raies H_α et H_β de l'hydrogène, sans aucune trace de raie violette.

Pendant la préparation d'un tube à hydrogène, nous avons obtenu inversement la raie H_δ très intense, les autres restant très faibles. Le tube venait d'être rempli d'hydrogène sec; il restait encore quelques traces d'air, et l'on avait commencé à faire le vide. La pression était assez élevée, d'environ 4^{mm}. En observant ce tube au spectroscope, on s'aperçut que le spectre n'avait qu'un éclat assez faible et présentait les raies H_α, H_β, H_γ très pâles, tandis que, dans l'ultra-violet, apparaissait une raie d'une très grande intensité. Cette raie, assez large, relevée par rapport au micromètre, se trouvait exactement à la position correspondant à la raie H_δ; son éclat était très vif, et nous ne pouvons mieux le comparer qu'à l'éclat intense

---

[1] Rand Capron, *Photographed Spectra, Pl. XXX.*

que prend la raie violette du potassium, lorsqu'on fait détoner du chlorate de potasse dans la flamme. Le vide ayant continué à se faire, cette raie disparut, et il ne resta dans l'ultra-violet que les bandes très faibles de l'azote. Ce phénomène ne s'est produit qu'une fois dans toutes nos recherches. Lorsque, dans des conditions convenables de pression et d'énergie de la décharge électrique, nous avons obtenu la raie H_δ, elle était toujours très faible et moins nette que la raie H_γ. Nous n'avons pu reproduire l'aspect décrit, ni avec de l'hydrogène contenant de l'air ou des traces de vapeur d'eau, ni avec de l'hydrogène pur et sec, ce qui nous a conduit à rapprocher ce fait de ceux que nous venons de citer. Il est peut-être bon de rappeler à ce sujet que M. Lockyer (1) a constaté des anomalies nombreuses dans l'apparition de cette raie H_δ; elle ne serait visible que pour une tension assez forte de la décharge.

En faisant éclater l'étincelle provenant d'une grosse bobine d'induction, munie d'un condensateur, dans le gaz d'éclairage à la pression ordinaire, Rand Capron (2) a obtenu une photographie du spectre dans lequel la raie H_δ est considérablement élargie, très brillante, et paraît même renversée partiellement au centre; les autres raies de l'hydrogène, H_β, H_γ, manquent complètement dans l'épreuve, tandis que dans leur voisinage on distingue nettement les raies du carbone.

Ces remarques font voir que l'on peut obtenir, avec des sources terrestres, des portions détachées du spectre fondamental de l'hydrogène. « Si, comme le veut M. Lockyer (3), la ligne *h* dans le Soleil n'est pas produite par le même groupement moléculaire, qui donne seulement la raie H_β,

---

(1) Lockyer, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVI, p. 138.
(2) Rand Capron, *Photographed Spectra, Pl. XXXIII.*
(3) Lockyer, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVI, p. 120.

lorsque l'étincelle est devenue très faible et que le gaz est contenu dans un gros globe de verre », il en résulterait que nous obtenons ces groupements spéciaux dans le gaz d'éclairage, dans l'acide carbonique humide. Mais il nous paraît difficile d'admettre une telle dissociation avec des étincelles qui, dans l'acide carbonique, font voir nettement le spectre de l'oxyde de carbone.

Qu'il nous soit permis de faire remarquer ici que la méthode de comparaison photométrique dont nous exposons plus loin les résultats permet de discerner avec certitude les variations d'éclat dépendant de la pression de celles qui résultent de la présence d'impuretés. Les variations d'intensité relative des raies spectrales suivent, avec l'intensité de la décharge, une loi déterminée; de plus, les diverses raies ne varient pas d'une manière indépendante. Si donc, pour une pression déterminée, en modifiant l'intensité de la décharge, on remarque que les variations d'intensité lumineuse ne suivent pas la même loi que pour le gaz pur, on peut être assuré qu'il y a, dans le spectre considéré, une perturbation due très probablement à une impureté. Nous avons souvent vérifié cette conclusion avec le spectrophotomètre. Lorsque la mesure de l'intensité des raies donnait pendant une expérience des valeurs anormales, en se plaçant au spectroscope, on constatait facilement la présence de l'azote. Nous avons pu être ainsi prévenu de fuites qui n'avaient fait varier la pression que de 1 à 2 dixièmes de millimètre. De là la nécessité des précautions minutieuses que nous avons prises pour opérer sur des tubes ne contenant que de l'hydrogène extrêmement pur.

Spectre spécial dû au tube de Geissler. — Même avec de l'hydrogène rigoureusement pur, il est nécessaire de ne pas illuminer le tube par de trop fortes décharges. Il se manifeste alors un spectre singulier, qu'il est facile de reproduire en se servant d'une machine de Holtz avec con-

densateur. Ce spectre provient des parcelles arrachées aux parois du tube. Il augmente graduellement d'éclat à mesure que l'on accroît l'intensité de la décharge, et le tube répand alors une lumière d'une blancheur éblouissante. Ce spectre a été relevé par rapport au micromètre d'un spectroscope à un seul prisme, et l'on a converti ces données en longueurs d'onde à l'aide de la courbe de dispersion propre à l'instrument, construite d'après les observations des spectres des chlorures et des principaux métaux dans l'étincelle.

Micromètre.	Longueur d'onde.	Aspect des raies.
81.....	666	Raie rouge intense.
83.....	656	Raie de l'hydrogène assez nette sur fond rouge.
88.....	635	Raie rouge très intense.
100.....	589	Raie du sodium excessivement intense.
109.....	560	Raie verte très intense.
118.....	536,5	Bande verte (milieu).
125.....	520	Bande verte (milieu).
130-133 ...	509-503	Bande verte intense.
142,5.....	486	Raie de l'hydrogène large, pâle et diffuse.
152.....	471	Raie bleu intense.
155.....	467	Raie bleu intense.
161-163....	458-455	Bande indigo large et nette.
173-175....	441-439	Bande violette faible.
179.....	434	Raie violette de l'hydrogène faible.
186-188....	426-424	Bande violette faible.
198-201....	414-412	Bande violette très faible.

Nous avons cherché à établir les coïncidences de ces raies avec celles d'éléments connus. Le résultat de nos recherches est donné dans la *fig.* 2, où ce spectre singulier est représenté entre le spectre du plomb, d'après Tha-

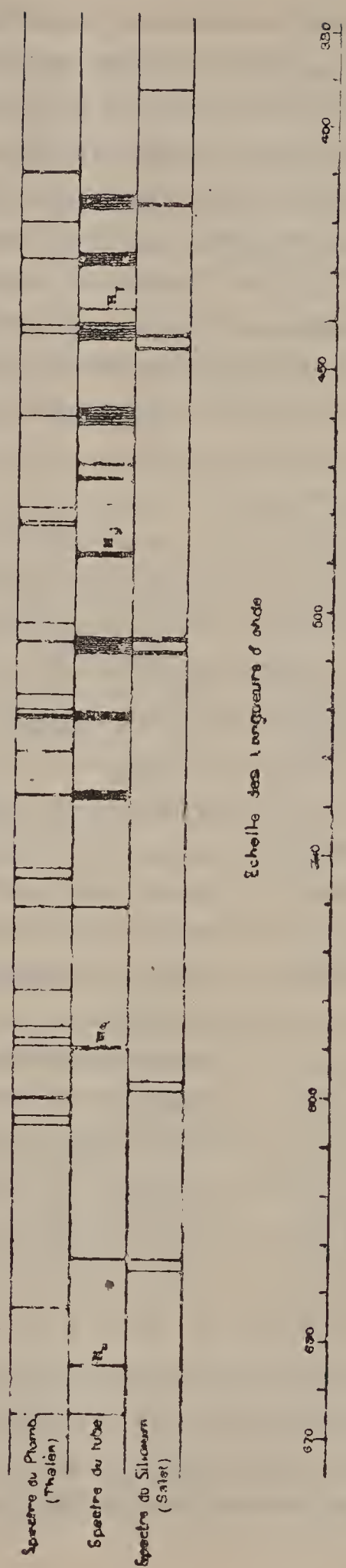


Fig. 2.

Spectre d'impureté.

lén [1], et le spectre du silicium, d'après Salet. Comme on peut le voir, la concordance est assez frappante pour qu'on y reconnaisse les spectres du silicium et du plomb, c'est-à-dire un spectre fourni par les parcelles arrachées aux parois du tube de cristal. Mais nous ferons observer que deux raies intenses dans le bleu ($\lambda = 471$ et 467) ne sont pas représentées dans les spectres de comparaison. La première pourrait être attribuée à l'oxygène (470, 6); mais la seconde diffère de la raie suivante de l'oxygène (464, 4). Cependant, en faisant éclater l'étincelle entre deux électrodes de plomb métallique très pur, nous avons observé ces deux mêmes raies à 152 et 155 du micromètre; nous croyons que ces deux raies doivent être attribuées soit à l'oxygène, soit peut-être à un spectre particulier d'oxyde. Nous avons, du reste, constaté pour le plomb d'assez grandes divergences entre le spectre de Thalén et celui que donne M. Lecoq de Boisbaudran [2].

Dans un autre cas, la raie du sodium se montra avec une intensité extraordinaire et apparut même renversée partiellement au milieu.

La présence de ces particules solides arrachées aux parois du tube est fort importante pour l'aspect du spectre. A mesure que l'on accroît la force de la décharge, le fond du spectre s'illumine et tend de plus en plus à devenir continu. Sur ce fond, les raies du milieu gazeux s'effacent peu à peu, tandis que les raies provenant des parcelles arrachées se manifestent, puis disparaissent elles-mêmes dans la lumière toujours croissante du fond. Nous avons fait à ce sujet un certain nombre d'expériences qui nous ont toujours donné les mêmes résultats. Nous donnons ici les détails de l'une d'elles, relevés dans notre registre d'expériences.

---

(1) Thalén, *Nova acta Reg. Soc. Upsal.*, 3e série, t. VI.

(2) Lecoq de Boisbaudran, *Spectres lumineux*. Paris, Gauthier-Villars; 1874.

7 *décembre* 1881, *matin*. — Dans le circuit de la machine de Holtz, on introduit une bouteille électrométrique de Lane et un tube de Geissler à hydrogène. On a précédemment constaté que ce tube, fourni par le commerce, renfermait de l'hydrogène impur. On fait varier la décharge en tournant le micromètre de la bouteille de Lane. On donne à la machine une vitesse de rotation constante de deux tours par seconde.

Micromètre à $0^{mm},25$. — Les quatre raies de l'hydrogène sont très vives; le fond du spectre est fort pâle et ne présente de lumière un peu marquée que dans le jaune.

Micromètre à 1^{mm}. — Le spectre pâlit; la raie rouge est nette, la raie bleue un peu diffuse. On n'aperçoit plus que faiblement la moins réfrangible des raies violettes. Quelques cannelures dans le jaune et l'orangé.

Micromètre à $3^{mm},35$. — Les raies de l'hydrogène conservent le même aspect; mais on aperçoit la raie jaune du sodium, une raie bleue à 155 du micromètre et une raie verte à 109.

Micromètre à 4^{mm}. — L'étincelle devient d'un blanc éblouissant dans le tube; on aperçoit le spectre complet déjà décrit. Dans ce spectre se manifestent encore les trois raies H_α, H_β, H_γ.

Micromètre à 7^{mm}. — Le fond du spectre devient de plus en plus brillant; la raie bleue et la raie violette disparaissent au milieu de champs lumineux. On ne distingue plus que la raie rouge.

Micromètre à $8^{mm},50$. — La raie rouge s'efface elle-même dans le champ lumineux qui devient continu tout le long du spectre. Sur ce champ on ne distingue plus que les raies 88 orangée, 100 jaune et 109 verte très peu distincte. On cesse l'expérience dans la crainte de briser le tube, qui est devenu brûlant dans la partie capillaire.

Ces expériences nous paraissent devoir être rapprochées de celles de M. Cazin [1] sur l'azote à haute pression. Les conclusions auxquelles il a été conduit sont également applicables à nos observations.

---

[1] Cazin, *Sur le spectre de l'étincelle électrique dans un gaz comprimé* [*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1151 (1877)].

L'étincelle électrique dans un gaz est analogue, dit-il, à une flamme ordinaire d'hydrocarbure. Dans chacune de ces sources lumineuses, il y a des particules gazeuses qui produisent un spectre de lignes et des particules solides ou liquides qui produisent un spectre continu. Celles-ci proviennent, dans l'étincelle, des électrodes et des parois lorsqu'elles sont très voisines. Quand on fait croître la pression, ces particules sont plus abondantes; leur spectre continu devient plus brillant et empêche de distinguer le spectre linéaire des particules gazeuses.

M. Cailletet (1) reconnaît aussi que, quand on fait passer l'étincelle dans les gaz à la pression de plusieurs atmosphères, le verre est attaqué et la raie du sodium apparaît très brillante. Lorsque l'on opère ainsi, sous des pressions assez élevées, on sait, depuis les recherches de Wüllner (2), que les raies de l'hydrogène s'étalent à mesure que l'on fait croître la pression et finissent par donner un spectre continu, analogue à celui des solides incandescents. Wüllner a observé que, par l'adjonction d'une bouteille de Leyde, la transformation successive du spectre linéaire de l'hydrogène en un spectre continu par l'élargissement de ses raies s'effectue beaucoup plus rapidement et à des pressions plus basses. Cet élargissement ne serait donc pas seulement fonction de la pression. M. Fiévez (3) indique que, sans changement de pression, une augmentation de la quantité d'électricité qui traverse le gaz à chaque décharge produit un élargissement des lignes de l'hydrogène. Toutefois, dans nos expériences, nous n'avons jamais eu à constater cet élargissement; les raies de l'hydro-

---

(1) Cailletet, *De l'influence de la pression sur les raies du spectre* (*Comptes rendus*, 13 mai 1872).

(2) Wullner, *Sur les spectres de quelques gaz à haute pression* (*Pogg. Ann.*, t. CXXXVII, p. 337).

(3) Fiévez, *Sur l'élargissement des raies de l'hydrogène* [*Comptes rendus* (1881), p. 521].

gène semblent plutôt se fondre et disparaître dans l'éclat toujours croissant du champ spectral.

Sans prétendre en rien infirmer les résultats bien connus de Plücker [1], de Wüllner, de Frankland [2], de Lockyer [3] et de Cailletet sur l'élargissement des raies de l'hydrogène, les considérations précédentes montrent qu'il faut tenir compte de la présence des poussières solides dans l'étude de la lumière émise par les gaz soumis à de fortes pressions ou à de puissantes décharges, et par suite nous devons en conclure qu'une étude photométrique des raies spectrales d'un tube de Geissler est impossible dans ces conditions, puisque l'on obtiendrait alors les effets dus à plusieurs spectres superposés.

Voltamètre producteur de l'hydrogène. — Les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placé dans la suite de ces recherches ont eu pour but d'éviter, autant que possible, les diverses causes d'erreur que nous venons d'étudier sommairement.

L'hydrogène, produit dans un grand état de pureté par un voltamètre spécial, était soigneusement desséché avant de pénétrer dans le tube de Geissler. Un système de pompes permettait de faire le vide aussi complètement qu'il était nécessaire, et de mesurer exactement la pression. L'ensemble de notre installation, telle que nous l'avons utilisée pour nos mesures définitives, est représenté dans la *Pl. I.*

Pour produire l'hydrogène, nous nous sommes imposé la condition d'employer un appareil absolument étanche, fournissant le gaz à volonté et le donnant pur dès le début, sans l'emploi de solutions absorbantes qu'il est nécessaire de renouveler. On évite ainsi des opérations longues et

---

(1) Plucker, *Philosoph. Transact.* (1865), p. 21.

(2) Frankland, *Annales de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVI, p. 103 (1868).

(3) Lockyer, *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 420 (1870).

fastidieuses, qui consistent à chasser l'air contenu dans l'appareil ou adhérent aux parois du verre.

Tout d'abord nous avons essayé, pour fabriquer l'hydrogène, le procédé de Raoul Pictet (1). Un mélange de formiate de potasse et de potasse caustique était décomposé par la chaleur dans une cornue de fer, fermée par un bouchon de fer à écrou, la fermeture étant rendue hermétique au moyen d'une rondelle de plomb interposée. Mais nous avons bientôt reconnu qu'il était difficile de modérer la décomposition, et les tubes de verre destinés à contenir le gaz eussent été brisés par suite d'un dégagement trop rapide; il aurait fallu en outre renouveler assez souvent le mélange producteur. Dans la suite, nous avons toujours préparé le gaz par l'électrolyse de l'eau acidulée : c'est d'ailleurs le procédé employé par W. Crookes (2) dans ses recherches sur la viscosité de l'hydrogène. Mais, pour éviter la formation du spectre des six groupes de Wüllner dans l'appareil spectral, nous avons rejeté complètement l'emploi de l'acide sulfurique et nous avons employé la méthode de M. Mascart (3). L'électrode négative est constituée par un fil de platine, soudé à l'extrémité d'un tube de verre, dans lequel passe le fil de cuivre conducteur; l'électrolyte est constitué par de l'eau acidulée avec de l'acide phosphorique sirupeux; pour éviter absolument toute diffusion d'oxygène dans le liquide, nous avons pris comme électrode positive une lame de zinc amalgamé. Le phosphate de zinc étant soluble dans l'acide phosphorique, la lame de zinc reste toujours nette et l'on n'aperçoit jamais de bulles à sa surface.

L'hydrogène ainsi produit à l'électrode négative est entièrement pur; on le recueille dans une petite éprou-

---

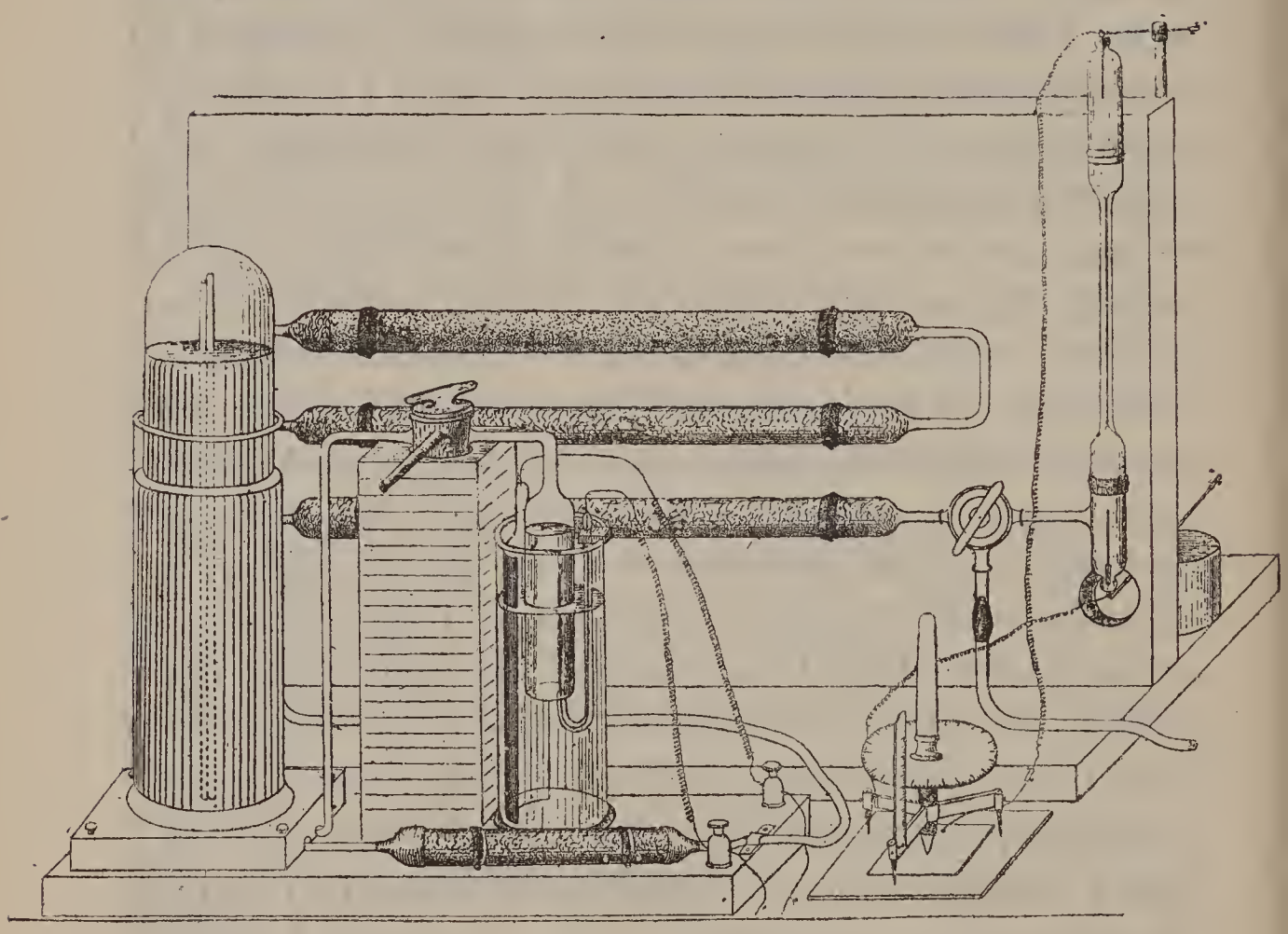
(1) *Journal de Physique*, t. VII, p. 96 (1878); *Comptes rendus*, 1878, p. 106.

(2) Crookes, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIV, p. 527 (1881)

(3) Mascart, *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 109 (1882).

vette de verre, soudée à l'une des branches d'un robinet à trois voies (*fig.* 3). Quand le liquide est trop chargé de phosphate de zinc et que du zinc se dépose sur le fil de platine, il est alors nécessaire de nettoyer l'appareil, ce qui se fait commodément au moyen d'un siphon de verre, qui plonge au fond du liquide et le déverse à l'extérieur,

Fig. 3.



pendant que, par la partie supérieure, on verse la solution d'acide phosphorique de manière à empêcher le niveau de baisser au-dessous de l'ouverture de l'éprouvette, pour que l'air ne puisse y pénétrer. Lorsque l'éprouvette est pleine de gaz, on le fait passer, en tournant le robinet, dans un gazomètre à mercure, d'où on le retire au fur et à mesure de la consommation. Le tube abducteur, soudé au robinet à trois voies, traverse la base en bois du gazomètre, dans laquelle il est solidement mastiqué, et se rend à la partie

supérieure d'une cloche flottant librement sur le mercure. Une petite couche d'acide sulfurique, versée sur le mercure à l'extérieur de l'éprouvette, empêche la diffusion de l'hydrogène. La cloche étant soulevée par le mercure, le gaz est enfermé sous cette cloche à une pression un peu inférieure à la pression atmosphérique, ce qui facilite l'aspiration du gaz recueilli dans l'éprouvette et permet de modérer à volonté l'ascension du liquide dans cette éprouvette, en guidant la cloche avec la main, le tube d'évacuation du gazomètre étant normalement fermé. Le tube latéral du robinet à trois voies s'ouvre librement dans l'air et permet de laver l'éprouvette par un courant rapide de gaz, sans souiller l'hydrogène du gazomètre, si par accident une bulle d'air vient à pénétrer dans l'éprouvette.

Le tube d'évacuation du gazomètre est parallèle au tube d'entrée; il est raccordé à un gros tube rempli de fragments d'acide métaphosphorique vitreux, destiné à dessécher grossièrement le gaz. Cet appareil, que nous avons construit nous-même, est d'un assez petit volume et nous a toujours donné les meilleurs résultats, sans grandes précautions.

Tube à vide. — Le gazomètre à hydrogène est raccordé, au moyen d'un tube de plomb, aux tubes desséchants, reliés eux-mêmes au tube de Geissler et fixés sur la même planchette. Ces tubes desséchants sont remplis d'acide métaphosphorique vitreux, comme nous l'avons dit, et d'anhydride phosphorique, tassé entre deux tampons d'amiante. Comme l'a fait remarquer M. Crookes ([1]), c'est là le seul moyen d'obtenir de l'hydrogène sec, et encore faut-il que l'anhydride phosphorique soit assez fortement tassé dans les tubes pour offrir une obstruction réelle au passage du

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIV, p. 533.

gaz. Le dernier tube est raccordé à un robinet à trois voies, dont la clef est tournée de manière à fermer d'ordinaire cette partie de l'appareil. A la seconde branche de ce robinet se fixe le tube latéral soudé au tube à vide; la troisième branche relie le système aux machines à faire le vide.

Comme tube à vide, nous ne pouvions songer aux tubes à armatures métalliques de M. Salet; car des mesures électriques relatives aux armatures extérieures on ne pouvait rien déduire de précis relativement à la décharge qui illumine le gaz à l'intérieur du tube. On se trouve donc ramené à l'emploi de tubes à électrodes. Ceux dont nous nous sommes servi sont de la construction de MM. Alvergniat frères; ils présentent deux ampoules cylindriques de $1^{c},5$ de diamètre intérieur et de 12^{cc} de capacité. Ces ampoules sont reliées par un tube capillaire de $0^{m},09$ de long et de $0^{mm},30$ de diamètre intérieur (ce diamètre a été obtenu en évaluant la longueur et le poids d'une colonne de mercure introduite dans le tube). Les électrodes soudées dans les ampoules se composent d'un fil de platine extérieur, entouré d'un manchon de verre, et à l'intérieur d'un fil d'aluminium, pour éviter l'action pulvérisante des décharges sur le fil de platine. Ce fil d'aluminium a un diamètre d'un demi-millimètre environ, et la distance entre les extrémités des deux fils est de $0^{m},24$. Les divers tubes que nous avons employés ne présentaient de l'un à l'autre que des variations insignifiantes dans les dimensions indiquées. Le seul inconvénient de ces tubes à électrodes est la facilité avec laquelle s'arrachent les boucles de platine extérieures; il est aisé d'y remédier en employant deux godets formés par des bouts de tubes de verre contenant du mercure, le premier mastiqué à la partie supérieure autour de l'électrode, le second fermé et entourant l'électrode inférieure. On évite ainsi les chances de rupture et, ce qui est plus important, les étincelles au point de

contact, qui peuvent jaillir entre le fil de platine et les fils conducteurs.

Les électrodes intérieures d'aluminium n'étaient pas d'une pureté absolue : deux électrodes, séparées d'un tube, ayant été examinées au microscope, on y a reconnu la présence de longues traînées noirâtres, et, en faisant éclater une étincelle très courte entre les deux fils, on a vu apparaître distinctement les raies caractéristiques du fer. Quoique dans la suite nous n'ayons jamais constaté de spectre provenant des électrodes, il était bon néanmoins de signaler cette impureté.

Machines à faire le vide. — Le robinet à trois voies du tube de Geissler se reliait aux appareils à faire le vide au moyen d'un tube de plomb mastiqué solidement au tube d'entrée d'une trompe à mercure à six chutes [1], qui pouvait être mise en communication, au moyen d'un second tube de plomb, avec une machine à mercure ordinaire d'Alvergniat. Nous n'avons pas à donner ici la description et le maniement de ces deux appareils bien connus, qui sont représentés dans la *Pl. I*. Avec la machine à mercure on commence à faire le vide dans le tube à gaz à travers la trompe; on raréfie le gaz jusqu'à une pression de $0^m,005$ à $0^m,006$, limite qu'il faut atteindre pour l'écoulement régulier du mercure dans les chutes. On ferme alors le robinet de communication de la machine à mercure et l'on perfectionne le vide avec la trompe.

La trompe à mercure dont nous nous sommes servi est de la construction de MM. Alvergniat frères. A cet appareil, dont tous les tubes de verre sont réunis par soudure, est adjointe une jauge de Mac-Leod. La disposition des ro-

---

[1] Voir, *Sur les machines à faire le vide et sur la jauge de Mac-Leod*, la Note de M. Bertin dans les *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XIX, 5e série, p. 231 (1880).

binets permet de maintenir le tube à vide en communication avec la jauge, en le séparant complètement du reste de la trompe; de plus, le mercure déjà écoulé peut repasser dans le ballon réservoir par le jeu d'un simple robinet. Pour obtenir un bon fonctionnement, il faut que le mercure soit pur et très sec : les gouttes s'échappent alors régulièrement des six chutes et ne tardent pas à faire entendre, en tombant dans les tubes capillaires, un bruit sec et métallique, caractéristique d'une pression inférieure à 1^{mm}. Il nous est arrivé souvent de constater alors, à chaque goutte de mercure qui passe, une illumination électrique du gaz des ampoules qui renferment les six chutes.

Nous avons ajouté à l'un des robinets de prise d'air un système de tubes desséchants, destinés à ne faire rentrer dans la trompe que de l'air absolument sec, lorsqu'il est nécessaire de faire écouler tout le mercure pour le nettoyer, ou de graisser à nouveau le siège des robinets. Nous avons reconnu que l'appareil ne donne le vide d'une manière certaine qu'au moment où la température ambiante est comprise entre 15° et 20°; dans d'autres conditions, comme cela nous est trop souvent arrivé, les graisses des robinets deviennent trop fluides par la chaleur, ou se fissurent par le froid, de sorte que, lorsqu'on manœuvre les robinets, il ne tarde pas à se produire des rentrées d'air, dont la présence se manifeste immédiatement au spectroscope; il faut alors graisser à nouveau tous les robinets, et par suite faire d'autres lavages d'hydrogène dans le tube électrique. Mais, quand la trompe est en état, il est possible d'atteindre, en une demi-heure, un vide inférieur à $\frac{1}{1000000}$ d'atmosphère.

Mesure de la pression. — Les pressions supérieures à 1^{mm} de mercure s'évaluent par la lecture directe des manomètres de la trompe. Pour les pressions inférieures, on a

recours à la jauge de Mac-Leod [1]. Dans notre jauge, les divisions du tube gradué de la chambre à gaz sont la 500e partie du volume total de l'ampoule, de sorte que, quand, en ouvrant le robinet de la jauge, le mercure est refoulé depuis le branchement du tube latéral jusqu'au trait supérieur de division, le gaz ainsi emprisonné acquiert une pression 500 fois plus grande que la pression primitive. La hauteur h de mercure soulevé dans le tube latéral mesure l'excès de pression; mais, lorsque la pompe a fonctionné quelque temps, on n'obtient plus, par cette manœuvre, de différence de niveau sensible entre le tube de la jauge et le tube latéral. La pression est alors inférieure à $\frac{1}{1000000}$ d'atmosphère. Pour nos expériences, le vide n'est pas poussé aussi loin dans le tube à gaz, et la lecture de la différence h de niveau fait connaître la pression en millimètres de mercure, d'après la formule

$$x = h \frac{n}{500 - n},$$

n étant le numéro d'ordre, à partir du sommet, du trait de division auquel on arrête l'ascension du mercure dans la jauge.

Mais si, pour de grandes pressions, on adopte pour unité l'*atmosphère* et, pour des pressions moins élevées, le millimètre de mercure, pour les pressions très basses des tubes à vide on doit adopter une unité pratique différente, pour proportionner le terme de comparaison à la quantité à mesurer. Depuis les travaux de Crookes et de Warren de la Rue sur les gaz raréfiés, l'usage a prévalu en Angleterre d'évaluer les pressions minimes en millionièmes d'atmosphère: on les désigne par la lettre M et, par rapport

---

[1] Mac-Leod, *Philos. Mag.*, t. XLVIII, p. 110 (1884).

au millimètre de mercure, on a les relations

$$1\,\mathrm{M} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 0^{\mathrm{mm}},00076$$
$$1^{\mathrm{mm}} \text{ de mercure} \ldots \quad 1315^{\mathrm{M}},789$$

Mais cette expression de millionième d'atmosphère nous semble représenter une fraction trop petite de l'atmosphère prise comme unité pour que les grandeurs ainsi évaluées correspondent à une notion nette. Puisque la pression exercée par un gaz s'estime par la force appliquée à l'unité de surface, pourquoi ne pas l'évaluer en unités de force, c'est-à-dire en *dynes?* Il n'y a pas à cela plus de difficulté qu'à l'estimer en millionièmes d'atmosphère.

Les lectures de la jauge donnent les pressions en millimètres de mercure. Or 1^{mm} de mercure de pression équivaut, sur un centimètre carré de surface, à une force de $1^{\mathrm{gr}},3596$; mais la force de 1^{gr} est de g dynes dans le système C.G.S. La valeur de g en unités C.G.S [1] est donnée approximativement par la formule

$$g = 980,6056 - 2,5028 \cos 2\lambda - 0,000003h.$$

Les constantes de cette formule, relatives au laboratoire de la Faculté des Sciences de Montpellier, sont

$$\lambda = 43^{\circ}36'18'',$$
$$h = 37^{\mathrm{m}} = 3700^{\mathrm{cm}}.$$

On en déduit, pour g à Montpellier, la valeur

$$g = 980,4725;$$

par suite, 1^{mm} de mercure de pression équivaut à une force de $1333^{\mathrm{dynes}},0504$ par centimètre carré en unités C.G.S, ce que nous représentons par $1333^{\mathrm{dynes\ cq}},0504$.

---

[1] Everett, *Unités et constantes physiques*, p. 22.

Or, si l'on se reporte à la valeur du millimètre de mercure déjà donnée

$$1^{mm} = 1315^{M},789,$$

on voit que la dyne c.q. diffère fort peu de 1 M. L'avantage qui existe à exprimer les pressions en M, par suite des nombres assez grands que l'on obtient pour les pressions minimes, se retrouve donc avec la dyne c.q., et de plus on rattache ainsi l'évaluation des pressions au système d'unités fondamentales.

Dans les Tableaux généraux de nos observations, nous avons cependant conservé l'évaluation des pressions en millimètres de mercure, tout en donnant en même temps les valeurs correspondantes en dynes c.q. ; mais nous n'y faisons pas figurer les mêmes valeurs en M.

Remplissage du tube. — Pour remplir le tube à gaz d'hydrogène pur, nous avons commencé par faire le vide dans ce tube aussi exactement que possible, le robinet à trois voies étant tourné de manière à mettre le tube seul en communication avec la trompe. Par le passage d'un courant d'hydrogène, circulant très longtemps dans les tubes du voltamètre et les tubes desséchants, nous avions au préalable purgé d'air cette partie de l'appareil. Le robinet d'aspiration de la trompe étant fermé, on fait passer, au moyen du robinet à trois voies, dans le tube à vide, une partie de l'hydrogène mis en réserve dans le gazomètre à mercure ; puis on recommence à faire le vide dans le tube, et l'on répète cette manœuvre un assez grand nombre de fois. On lance alors le courant électrique à travers le tube, et l'on s'assure de la pureté du gaz au spectroscope.

Si le tube renferme encore de l'air et que la pression ne soit pas très basse, on voit apparaître le spectre de bandes de l'azote, tel que l'ont décrit Plücker et Hittorff. A ce spectre s'ajoute presque toujours dans le jaune le spectre de l'acétylène de M. Berthelot, spectre provenant probable-

ment des matières grasses du robinet à trois voies. On voit aussi nettement les raies H_α, H_β; la troisième raie disparaît dans une bande très intense de l'azote. Si l'on continue à examiner le tube, pendant que l'on pousse le vide plus loin, le spectre de bandes de l'azote s'affaiblit peu à peu, la raie violette H_γ devient visible avec des limites bien arrêtées; de plus, quelques raies brillantes du spectre de lignes de l'azote se manifestent avec une netteté de plus en plus grande. Le spectre présente alors les lignes suivantes, sur un fond coloré légèrement.

Micromètre.	Longueur d'onde.	Aspect des raies.
83.....	656	H_α. Très nette et très intense.
98.....	594	Az. Raie orangée assez intense.
107.....	567	Az. Raie jaune faible.
113.....	549	Az. Raie verte assez intense.
135.....	500	Az. Raie verte intense.
142,5...	486	H_β. Très nette et très intense.
146,5...	480	Az. Raie bleue assez intense.
157,5...	463	Az. Raie indigo assez intense.
171.....	444	Az. Raie violette faible.
174.....	439	Az. Raie violette faible.
179.....	434	H_γ. Très nette et intense.
187,5...	424	Az. Raie violette intense.
203.....	410	H_δ. Faible (ne se voit pas toujours).

Il faut remarquer que les lignes 567, 500 et 424, qui se montrent nettement dans notre spectre, sont celles qui, d'après Cazin (1), subsistent seules, si l'on illumine l'azote à des pressions considérables. La raie verte intense 500 est d'ailleurs la raie de l'azote, que l'on identifie avec la raie *a* du spectre des nébuleuses (2).

---

(1) Cazin, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1151 (1877).
(2) Secchi, *Les Étoiles* (1879), t. II, p. 17.

La présence de la raie 480, située assez près de la raie $H\beta$, serait une cause grave d'erreurs dans les mesures photométriques. En effet, comme pour ces observations on élargit un peu la fente du spectrophotomètre, l'image de cette raie viendrait se superposer en partie à l'image de la raie $H\beta$ et en renforcerait l'éclat. Outre que la raie $H\beta$ n'apparaîtrait pas alors dans le champ avec son intensité propre, l'intensité lumineuse elle-même ne serait pas constante dans l'espace bleu ainsi éclairé, et toute mesure faite dans ces conditions n'aurait aucune valeur.

L'intensité des raies de l'azote diminue à mesure que le vide devient plus parfait, et en même temps les raies de l'hydrogène augmentent d'éclat ; puis l'étincelle passe difficilement dans le tube et s'interrompt ensuite complètement. On fait alors un certain nombre de lavages du tube avec de l'hydrogène sec et pur, en poussant chaque fois le vide aussi loin que possible. Lorsque le spectre ne présente plus que les raies de l'hydrogène, on amène la pression à un degré convenable par le fonctionnement plus ou moins prolongé de la trompe. On fait la lecture à la jauge, et l'on maintient le tube en communication avec la jauge, en le séparant du reste de la trompe : on peut ainsi s'assurer, au bout d'un certain temps, qu'il ne s'est pas produit de fuite. On commence, alors seulement, les mesures photométriques. Quelques tubes ainsi préparés ont été scellés à la lampe, la pression du gaz étant exactement connue au moyen de la jauge. Ces tubes sont d'un emploi commode, mais ne montrent pas la continuité des phénomènes, comme le permet le tube relié aux appareils d'une façon constante. Le seul inconvénient de cette dernière disposition, c'est que, s'il survient une rentrée d'air, le tube est perdu, et il faut refaire la longue série de manipulations que nous venons d'indiquer.

DEUXIÈME PARTIE.

DES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES DANS LES TUBES A HYDROGÈNE.

Appareils électriques. — Pour illuminer les tubes à hydrogène par la décharge, nous nous sommes servi d'une bobine de Ruhmkorff. Les deux fils conducteurs de la pile, composée de trois éléments de Bunsen disposés en tension, se rendent d'abord à un commutateur-distributeur, formé de quatre godets remplis de mercure. Ces godets peuvent être mis en communication, deux à deux, au moyen d'un contact en cuivre, et par le simple déplacement de ce contact on peut faire passer le courant de la pile dans le voltamètre à hydrogène ou dans le circuit de la bobine (*voir* la Planche d'ensemble).

Un rhéostat de Pouillet, formé de fils en maillechort, est interposé dans le circuit inducteur de la bobine. Deux plaques de cuivre, que l'on place à cheval sur les fils, font varier la longueur de cette résistance auxiliaire. Une graduation en centimètres donne les longueurs des deux fils qui constituent cette résistance. Les diamètres de ces deux fils sont différents, et de la résistance de 1^m de chacun de ces fils, mesurée au pont de Wheatstone, on déduit les valeurs suivantes à 20° :

1e fil gros.....	$0^{ohm},0029$
1e fil fin.....	$0^{ohm},089$

Ce rhéostat suffit pour faire varier dans des limites convenables l'intensité du courant inducteur. Une augmentation de longueur d'un centimètre du fil fin fait changer nettement l'intensité des raies spectrales observées.

Le circuit induit comprend un galvanomètre à réflexion et le tube à vide; un micromètre à étincelles est placé en

dérivation sur les électrodes du tube. Pendant les mesures, on a toujours disposé le commutateur de la bobine de manière que le pôle négatif se trouve à l'électrode inférieure du tube à vide. Le micromètre à étincelles faisant connaître la différence de potentiel aux électrodes, le galvanomètre donne les intensités, et l'on peut ainsi définir la décharge par l'énergie électrique disponible aux électrodes.

Dans toutes nos expériences, nous avons employé une bobine d'induction petit modèle, pouvant donner dans l'air une étincelle de $0^m,02$ environ et portant un interrupteur à marteau. La vis du ressort étant serrée à point, on ne touche plus à l'interrupteur pendant la durée d'une expérience. La bobine était reliée au tube et au galvanomètre par deux fils de cuivre, offrant une résistance très minime, et se trouvait assez éloignée du galvanomètre pour ne pas l'influencer.

L'emploi de la bobine pour produire les décharges a été vivement critiqué par Wiedemann [1]. La source d'électricité la plus favorable serait la machine de Töpler, dont il s'est servi. Mais, pour les pressions assez faibles auxquelles nous avons opéré, l'emploi de la machine de Holtz ou de Töpler présente d'assez grands inconvénients. Quelques essais faits avec la machine de Holtz nous ont montré que les décharges n'étaient pas assez nourries avec cette source pour permettre des mesures photométriques rigoureuses. Wiedemann reconnaît lui-même que, pour des pressions très faibles, l'étincelle de la machine de Töpler se décompose en une série de décharges partielles. Pour ces pressions, elle n'eût donc pas présenté d'avantage sur la bobine de Ruhmkorff. De plus, avec les machines électriques, il faut compter avec les circonstances atmosphériques et l'isolement plus ou moins parfait des diverses

---

[1]) Wiedemann, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXI, p. 493.

parties de l'appareil. La machine exige une surveillance constante, une période de rotation très uniforme, et elle est sujette à s'inverser assez fréquemment. La bobine d'induction est d'un emploi beaucoup plus commode, lorsqu'on ne se propose pas d'obtenir des décharges séparées par un intervalle de temps fini. Comme nous n'avons opéré qu'à des pressions inférieures à 2^{mm}, il n'était pas nécessaire de faire usage d'une forte bobine de Ruhmkorff, et la petite bobine qui nous a servi a été, dans tous les cas, parfaitement suffisante. Après avoir essayé primitivement d'employer un diapason électrique pour pratiquer les interruptions du circuit inducteur, nous avons renoncé à cette complication, lorsque nous nous sommes assuré que le marteau interrupteur adapté à la bobine vibrait d'une façon assez régulière pour permettre des lectures faciles au galvanomètre.

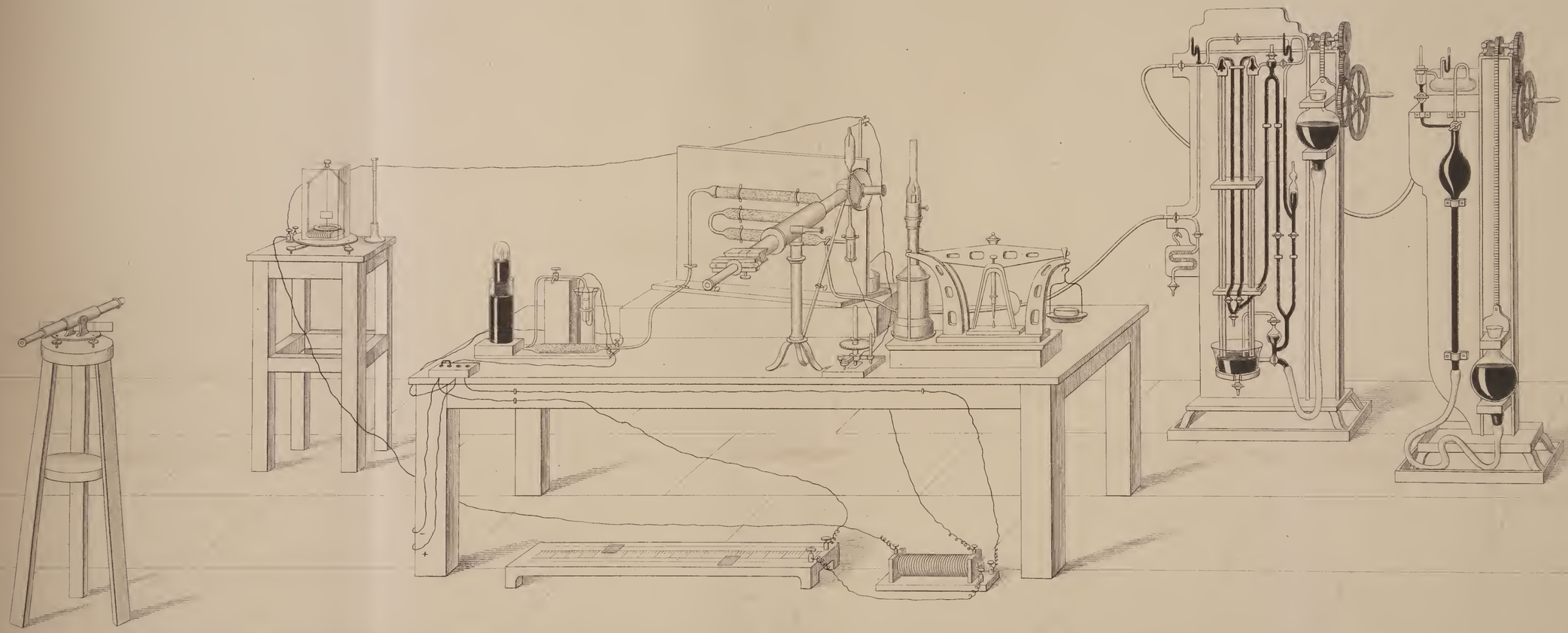
Une autre considération d'un très grand poids nous a porté à conserver l'emploi de la bobine : il nous a paru nécessaire de définir les intensités lumineuses dans les tubes à hydrogène avec les conditions que l'on emploie d'ordinaire pour les illuminer. En changeant le mode d'illumination, les expériences perdraient beaucoup de leur intérêt pratique, au point de vue des observations spectroscopiques journalières.

Mesure de la différence de potentiel aux électrodes. — La différence de potentiel aux électrodes définit l'état électrique du tube à vide sur lequel on opère. Nous avons évalué cette différence de potentiel par la méthode des étincelles équivalentes, qui a d'ailleurs été employée par Schultz ([1]), dans ses mesures sur la résistance électrique des gaz. Un micromètre à étincelles est relié aux électrodes du tube à vide, et l'on rapproche les deux parties de cet excitateur jusqu'à ce que l'étincelle jaillisse indifféremment

---

([1]) Schultz, *Pogg. Annalen*, t. CXXXV, p. 249.

Recherches photométriques sur le spectre de l'hydrogène, par M. H. Lagarde.



Gauthier-Villars, Editeur, Paris.

Gravé par Blanadet.

dans le tube et dans le micromètre; mais ce procédé, très rapide, n'est pas susceptible d'une grande précision. Néanmoins, dans le cas d'un tube à vide, la différence de potentiel aux électrodes est soumise à tant d'influences perturbatrices que nous croyons ce mode de mesure suffisamment précis pour caractériser l'état électrique du tube.

Notre micromètre à étincelles était constitué par un simple sphéromètre, où l'écrou de la vis était relié par un fil de cuivre à l'une des électrodes (électrode négative). On pouvait faire tourner le limbe gradué au moyen d'un manche isolant, verni à la gomme laque et fixé sur la tête de la vis. L'appareil reposait sur une plaque de verre vernie à la gomme laque, au centre de laquelle était fixée une lame de platine, reliée à l'autre électrode. Pendant les mesures photométriques, la pointe de la vis était soulevée à une distance assez considérable de la plaque de platine pour qu'il ne se produisît pas d'étincelles. Lorsqu'on voulait faire une mesure de potentiel, on abaissait la pointe, en faisant tourner le limbe jusqu'à ce que les étincelles se missent à jaillir entre la pointe et la plaque; puis on élevait lentement la vis, et l'on s'arrêtait lorsque les étincelles paraissaient passer indifféremment dans le tube et dans le micromètre. On lisait alors la division du repère vertical fixe et la division du limbe en regard du repère. Pour connaître la distance explosive correspondante, on avait déterminé au préalable la position pour laquelle la pointe de la vis reposait sur la lame de platine, soit par la méthode connue du sphéromètre, soit en cherchant dans l'obscurité la position pour laquelle on n'apercevait plus d'étincelles; les deux mesures étaient, du reste, parfaitement concordantes. On pouvait dès lors exprimer en millimètres les distances explosives, qui correspondent dans l'air, avec les conditions ambiantes, à la

différence de potentiel des électrodes dans les conditions actuelles du tube.

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié le sens des variations que subit cette distance explosive avec la pression. Le tube étant primitivement rempli d'hydrogène à une pression de 5^{mm} à 6^{mm}, la distance explosive, mesurée comme nous venons de l'indiquer, est de plus de 2^{mm}; la pression diminuant graduellement par le fonctionnement de la trompe, la distance explosive décroît, descend à un minimum de $\frac{1}{2}$ millimètre environ, puis croît de nouveau pendant que la pression continue à baisser et prend de grandes valeurs (3^{mm} et plus) pour des pressions de quelques centièmes de millimètre. Ces résultats sont très faciles à vérifier avec notre dispositif ; le vide se fait automatiquement avec la trompe et l'on peut démontrer rapidement avec le micromètre l'existence du minimum.

Le phénomène suit le même sens que dans les expériences de M. de la Rive (1), de W. de la Rue et H. Muller (2). Mais tandis que, pour l'hydrogène, de la Rive trouve le minimum vers $2^{mm},5$ de pression, et W. de la Rue à $0^{mm},642$, ce minimum a lieu dans nos tubes à $0^{mm},79$. Ces variations montrent à elles seules combien il est nécessaire de mesurer la différence de potentiel sur le tube même avec lequel on opère.

Les indications du micromètre à étincelles étant parfaitement concordantes lorsqu'avec le même tube à vide on revient à une même pression, nous aurions pu nous borner, pour les mesures photométriques, à définir l'état électrique du tube par la distance explosive qui lui correspond. C'est, du reste, à des mesures analogues de distances explosives

---

(1) De la Rive, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. VIII, p. 437.

(2) W. de la Rue et H. Muller, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XX, p. 143.

que s'est borné Schultz ([1]), dans ses recherches sur la décharge à travers l'air raréfié; cherchant, par la méthode des étincelles équivalentes, comment varie la résistance des tubes à vide lorsque la pression diminue, il évaluait en millimètres les valeurs de la distance explosive relatives aux diverses pressions et déterminait ainsi par le minimum de distance explosive la pression pour laquelle le tube présente le minimum de résistance.

Il nous a cependant semblé utile de ne pas donner seulement les valeurs des distances explosives mesurées par notre micromètre, et, bien que les appareils nous aient fait défaut pour des expériences directes, nous avons préféré passer de ces valeurs aux différences de potentiel exprimées en volts, en nous appuyant sur les nombreux travaux déjà publiés sur ce sujet.

Dans son Mémoire sur la force électromotrice nécessaire pour produire une étincelle ([2]), Sir W. Thomson donne le Tableau des différences de potentiel nécessaires pour produire une étincelle dans l'air entre deux plateaux dont l'un était légèrement bombé et en communication avec le sol. On pouvait mesurer exactement la distance explosive à l'aide d'une vis micrométrique; le plateau mobile d'un électromètre absolu, préalablement gradué avec des poids, était relié au conducteur isolé de l'appareil à décharges, et de l'attraction subie par ce plateau au moment d'une étincelle, Thomson a pu déduire les différences de potentiel correspondant à des distances explosives variant depuis $0^{mm},025$ jusqu'à $1^{mm},524$.

Les expériences plus récentes de M. Baille ([3]) permettent d'étendre ces mesures de différence de potentiel à des distances explosives comprises entre $0^{mm},025$ et 10^{mm}.

([1]) C. Schultz, *Pogg. Annalen*, V. 135, p. 249.

([2]) W. Thomson, *Proceed. Roy. Soc.*, vol. X, p. 326, et Mascart, *Traité d'Électricité statique*, t. II, p. 70.

([3]) Baille, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXV, p. 486 (1882).

Dans ces expériences, le potentiel était mesuré en valeur absolue par une sorte d'électromètre-balance : un grand disque plan relié au conducteur électrisé attirait la partie centrale d'un plan parallèle relié à la terre. Cette partie centrale était attachée au fléau d'une balance très sensible, et l'attraction se mesurait directement par des poids. L'auteur a aussi étudié l'influence que la courbure des extrémités polaires de l'excitateur exerce sur la valeur des potentiels, et il a donné le Tableau des mesures correspondant à diverses surfaces d'électrodes.

Pour une même distance explosive, la différence de potentiel varie, en effet, considérablement suivant la forme des électrodes ; c'est là un point dont nous avons dû tenir grand compte, puisqu'il importait, dès lors, de choisir des observations se rapportant à la décharge entre un plan et une pointe conique, l'étincelle se produisant dans notre micromètre entre de pareilles surfaces.

Aussi n'avons-nous pu faire usage des valeurs données par W. Thomson pour des surfaces planes, ni de celles qui résultent des expériences de Baille, dans lesquelles les électrodes de l'excitateur sont des plans, des cylindres concentriques, ou des sphères de divers rayons.

Mais nous avons trouvé toutes les données nécessaires dans le Mémoire très complet de W. de la Rue et H. Müller (1) sur les décharges de la pile au chlorure d'argent. A l'aide d'une batterie de 8000^{el} au chlorure d'argent, ces auteurs ont pu évaluer la différence de potentiel nécessaire pour produire une série continue d'étincelles entre deux électrodes placées à des distances variables. Entre autres déterminations, on trouve, dans ce Mémoire, le Tableau des mesures se rapportant aux décharges entre

(1) W. de la Rue et H. Muller, *Philos. Transact.*, t. CLXIX, Part I, p. 55 (1878), et H. Gordon *Traité d'Électricité et de Magnétisme*, t. II, p. 157 et suiv.

une pointe parabolique et un plan, d'où l'on peut passer au cas d'une pointe conique, puisque, en substituant une pointe conique à la pointe parabolique, les longueurs d'étincelles produites dans les deux cas par une même différence de potentiel sont entre elles dans un rapport constant ([1]).

Dans ces expériences, l'appareil à décharges était constitué par une vis micrométrique surmontée d'un plateau d'ébonite, portant une division métallique mobile en regard d'un repère vertical fixe. La pointe de la vis micrométrique constituée par des surfaces diverses pouvait, grâce à la tête divisée, être placée à une distance connue d'un support métallique fixé à la base de l'instrument et sur lequel on pouvait visser des électrodes de diverses formes. C'est la disposition que nous avons cherché à imiter par l'emploi de notre sphéromètre. La vis micrométrique et le support métallique inférieur étant reliés aux pôles de la batterie par une clef de décharge, on augmente graduellement le nombre des éléments jusqu'au moment où, en abaissant la clef de décharge, l'étincelle s'établit d'une manière continue entre les deux surfaces de l'excitateur micrométrique. La force électromotrice d'un élément au chlorure d'argent, déterminée par comparaison avec un élément Latimer Clark étalon, ayant été évaluée à $1^{\text{volt}},03$, la différence de potentiel nécessaire pour produire une étincelle à la distance D des deux électrodes est mesurée en volts par $1,03 \times n$, n étant le nombre d'éléments utilisés. En faisant varier la distance explosive D, on peut ainsi construire la courbe qui lie les distances explosives aux différences de potentiel pour une même série d'électrodes. W. de la Rue et Müller donnent, dans leur Mémoire, les nombres et les courbes qui correspondent aux décharges entre des surfaces sphériques, des surfaces

---

([1]) *Philos. Transact.*, t. CLXIX, Part I, p. 82.

planes, des cylindres concentriques ou des disques et des pointes.

De l'examen des courbes résultant de l'emploi de ces diverses surfaces terminales ressort d'abord cette remarque, qu'entre un disque et une pointe, pour un même accroissement de potentiel, la distance explosive augmente beaucoup plus rapidement qu'entre deux disques ou deux surfaces sphériques; c'est là une circonstance favorable, puisque l'erreur commise dans la mesure des distances explosives avec notre micromètre aura d'autant moins d'influence sur l'évaluation en volts. D'un autre côté, en ne considérant que les distances explosives relatives à une pointe et un disque, les valeurs trouvées ne sont pas les mêmes, quelle que soit la forme de la pointe. Un grand nombre d'expériences faites avec des pointes de formes variées ont démontré que les étincelles les plus longues sont données par les pointes de formes paraboliques. Les expériences faites avec des pointes paraboliques ont vérifié la loi suivante : la distance explosive entre deux pointes paraboliques ou entre une pointe et un disque est sensiblement proportionnelle au carré du nombre des éléments.

W. de la Rue a trouvé $\frac{1}{0,776}$ pour valeur du rapport constant qui existe entre les longueurs d'étincelle pour une pointe parabolique et pour un cône de même longueur, de même diamètre à la base et d'un angle de 20°; les nombres donnés dans son Mémoire, se rapportant à des pointes paraboliques, devront donc être multipliés par 0,776 pour convenir à la pointe de notre sphéromètre, dont l'angle est d'environ 20°. En convertissant les pouces anglais en millimètres, on peut dresser le Tableau suivant :

Différence de potentiel en volts.	Distance explosive. Pointe parabolique.	Distance explosive. Pointe conique.
	mm	mm
4000	2,108	1,636
3000	1,194	0,926
2000	0,533	0,414
1000	0,132	0,102

A l'aide de ces valeurs, nous avons construit la parabole qui servira dans nos expériences à passer de la distance explosive à la différence de potentiel. Cette parabole est figurée par la courbe I de la *fig.* 4.

Dans nos mesures, nous avons observé, non pas la position de la vis du micromètre pour laquelle, pendant que le tube reste illuminé, il passe quelques étincelles entre la pointe et le disque, mais celle pour laquelle les étincelles semblent se partager également entre l'une et l'autre voie; ces deux positions ne diffèrent du reste que de quelques centièmes de millimètre. Les expériences de W. de la Rue se rapportent, en effet, au nombre minimum d'éléments au chlorure d'argent qu'il est nécessaire d'employer pour faire jaillir une série continue d'étincelles entre une pointe et un disque dont la distance est déterminée. Il faut donc, pour pouvoir se rapporter aux valeurs ainsi déterminées, donner au courant induit une intensité telle que les étincelles soient assez nourries dans le micromètre et dans le tube. Cette précaution est encore utile pour une autre raison : chaque tube exige un certain potentiel pour être amorcé; mais, une fois le régime établi, un potentiel plus faible suffit pour l'entretenir, et c'est ce dernier que l'on doit s'attacher à mesurer, en conservant le tube illuminé d'une façon continue.

La condition de pureté du gaz, dont nous avons déjà parlé, est également ici d'une importance considérable : la moindre trace d'air qui s'introduirait par accident dans

le tube suffit pour faire varier la distance explosive, et c'est là un indice par lequel nous avons souvent reconnu l'existence de fuites qui se produisaient dans le cours d'une expérience. Pour un gaz impur, la pression mesurée à la jauge étant la somme des pressions des gaz composants, la distance explosive mesurée sera de fort peu différente de la distance explosive relative au gaz le plus conducteur, à l'hydrogène, dont la pression reste inconnue. On ne pourrait, par conséquent, établir aucune relation entre la pression observée et la distance explosive.

Variations de la distance explosive avec la pression. — Avec un tube à vide dont la pression est connue, il est facile de vérifier un premier résultat, fort important pour ces mesures.

Pour un tube déterminé, dont la pression est également déterminée, la différence de potentiel aux électrodes reste constante, quelle que soit l'intensité de la décharge.

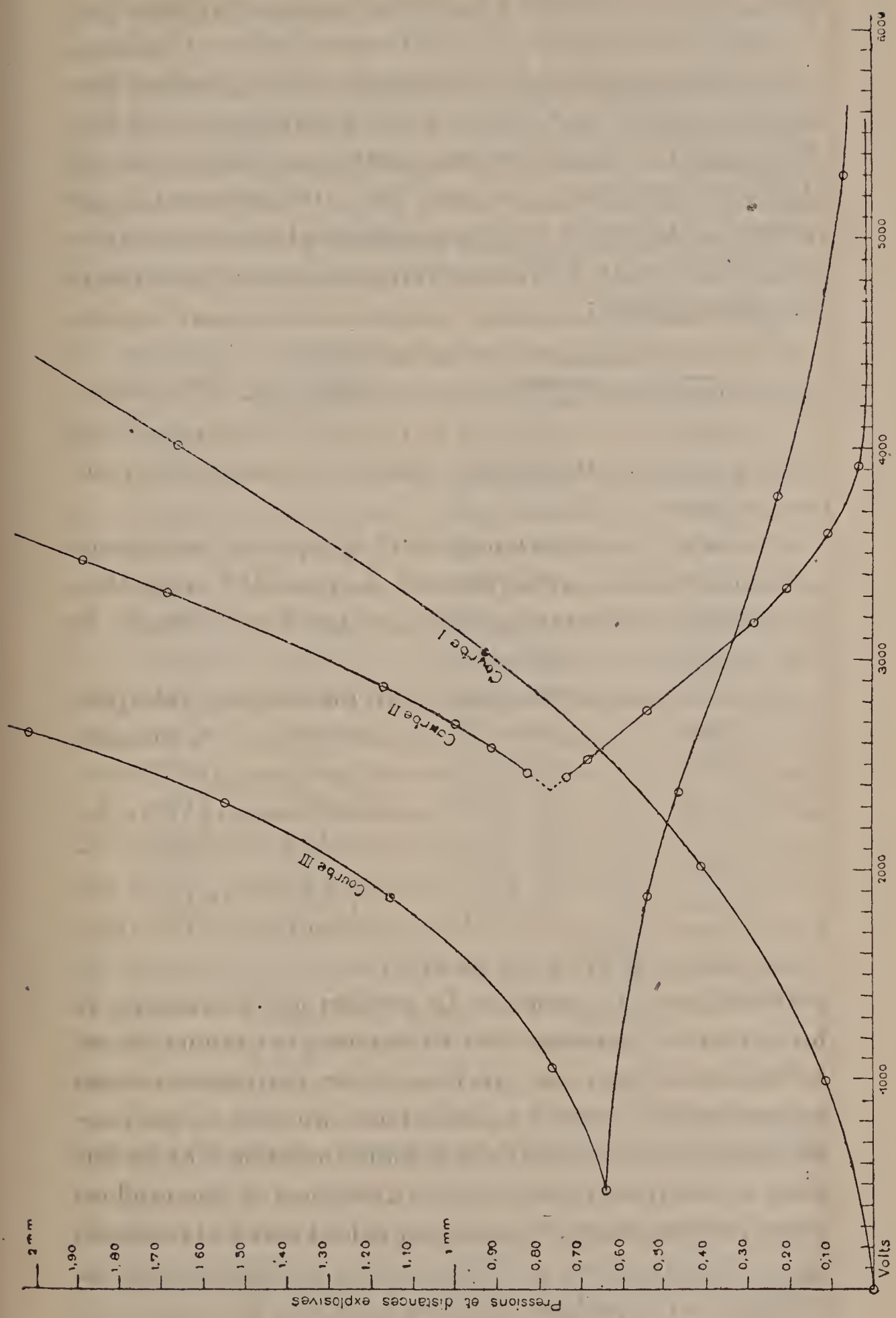
En diminuant la longueur de fil du rhéostat interposé dans le circuit inducteur, la distance explosive, mesurée chaque fois, reste en effet constante, pendant que l'intensité de la décharge augmente considérablement; pour des courants qui donnaient au galvanomètre des déviations allant de 1 à 150, nous avons toujours obtenu, pour une même pression, la même valeur du potentiel : ce fait a déjà été constaté par W. de la Rue [1].

La décharge à travers les gaz raréfiés ne suit donc pas la loi de Ohm et ne saurait être comparée à la conduction par les fils métalliques ; car un fil entre les extrémités duquel existe une différence de potentiel déterminée ne peut laisser passer qu'un courant d'une seule intensité. Quelle que soit l'intensité de la décharge, la différence de potentiel caractérise donc ce que l'on peut appeler l'état électrique du

---

[1] Gordon, *Traité d'électricité et de magnétisme*, t. II, p. 157.

Fig. 4


Courbe I
Courbe II
Courbe III
Pressions et distances explosives
2 mm
1,90
1,80
1,70
1,60
1,50
1,40
1,30
1,20
1,10
1 mm
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
Volts
1000
2000
3000
4000
5000
6000

tube à vide, particulier à la pression du gaz qu'il renferme.

Nous avons mesuré les distances explosives relatives à notre tube contenant de l'hydrogène, à des pressions comprises entre 2^{mm} et $0^{mm},02$; parmi ces valeurs se trouvent celles qui correspondent aux pressions utilisées dans nos Tableaux généraux. La parabole précédemment tracée permet d'évaluer en volts les différences de potentiel correspondantes ; le Tableau suivant présente le résultat de nos observations :

Pressions		Distance explosive	Différence de potentiel
en millimètres.	en dynes c.q.	en millimètres.	en volts.
1,860.....	2479,474	1,23	3460
1,666.....	2220,862	1,12	3300
1,428	1903,596	1,00	3120
1,152.....	1535,674	0,81	2820
0,998.....	1330,383	0,72	2640
0,895.....	1193,080	0,67	2560
0,824.....	1098,433	0,61	2440
0,762.....	1015,784	0,60	2420
0,700.....	933,135	0,64	2500
0,560.....	746,508	0,75	2700
0,275.....	366,588	1,01	3140
0,185.....	246,614	1,11	3280
0,080.....	106,644	1,27	3520
0,022.....	29,327	1,58	3920

La courbe II de la *fig.* 4 représente ces variations du potentiel avec la pression. La portion qui correspond au minimum est tracée en traits interrompus ; car les observations manquent de précision pour les pressions correspondantes ; lorsqu'on fait varier un peu la pression au-dessus ou au-dessous de la valeur correspondant au minimum, on trouve, pour la distance explosive, des nombres à peu près constants. Cependant, si l'on achève la courbe, en se laissant guider par les positions déjà construites, on peut fixer avec quelque précision la valeur du minimum à

2360 volts, correspondant à une valeur de $0^{mm},79$ pour la pression.

Pour la courbe II, les ordonnées sont des pressions, et pour la courbe I, des distances explosives. Pour une pression déterminée, en suivant l'horizontale correspondante jusqu'à la courbe II, puis la verticale correspondant au point d'intersection jusqu'à la courbe I, la graduation verticale donne la valeur de la distance explosive en millimètres. L'ensemble des deux courbes sur une même figure permet donc de déterminer immédiatement la distance explosive et la différence de potentiel correspondant à une pression donnée.

Il est intéressant de comparer les valeurs du potentiel que nous avons trouvées en faisant varier la pression aux mesures analogues que Warren de la Rue (1) a aussi obtenues pour l'hydrogène. En convertissant en millimètres les pressions exprimées en millionièmes d'atmosphère, et en volts le nombre d'éléments nécessaires à la décharge (2), nous extrayons de son Mémoire les valeurs suivantes :

Pressions.	Volts.
mm	
0,076	5300
0,228	3700
0,456	2350
0,532	1880
0,642	440
0,760	1030
1,140	1830
1,520	2250

La courbe tracée au moyen de ces nombres est la courbe III

(1) W. de la Rue et H. Muller, *Décharges disruptives* [*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XX, p. 151 (1880)].

(2) La force électromotrice d'un élément au chlorure d'argent est de $1^{volt},03$.

de la *fig.* 4. Comme on le voit, cette courbe diffère notablement de celle qui représente le résultat de nos observations. Avec notre tube, dont les dimensions ont été indiquées ailleurs et dont la distance des électrodes est de $0^m,24$, nous trouvons le maximum de conductibilité à la pression de $0^{mm},79$; la différence de potentiel est alors de 2360 volts, tandis que, pour le tube cylindrique de W. de la Rue, de $0^m,05$ de diamètre et dont la distance des électrodes était de $77^c,5$, le maximum a lieu pour une pression de $0^{mm},642$, avec une différence de potentiel de 440 volts.

Ces discordances peuvent être attribuées à la forme et à la nature des tubes employés ; car, d'après les travaux de M. Schultz ([1]), on ne peut pas dire, d'une manière absolue, qu'un gaz commence à laisser passer le courant induit à une pression déterminée, ni que sa conductibilité devient maximum à une pression également déterminée ; car les limites varient avec la longueur et la section de la colonne gazeuse traversée par le courant. Un autre phénomène, sur lequel nous avons à revenir, doit aussi influer très probablement sur le potentiel du tube : c'est la facilité plus ou moins grande que possède l'enveloppe de prendre une charge électrique.

Mesure de l'intensité.— Le circuit induit comprenant, en même temps que le tube à vide, un galvanomètre sensible, on s'aperçoit que les déviations varient avec la longueur du fil du rhéostat. Nous achèverons de définir la décharge de la bobine, en évaluant les déviations qui correspondent aux intensités diverses du courant inducteur. En assimilant la résistance du tube à celle d'un fil métallique, qui, dans chaque cas particulier, pourrait maintenir la même différence de potentiel que le tube, on

---

([1]) Schultz, *Sur les conditions de la décharge de l'électricité à travers l'air raréfié* (*Pogg. Ann.*, t. CXXXV, p. 249).

peut appeler *intensité de la décharge,* dans les conditions actuelles de la bobine, l'intensité du courant fictif qui, traversant le fil métallique substitué au tube, produirait sur le galvanomètre une déviation égale à celle que l'on constate expérimentalement.

La différence de potentiel aux électrodes restant constante pour une pression déterminée, le tube à vide fonctionne dans le circuit électrique, comme un clapet à ressort dans une conduite hydraulique. Le clapet ne s'ouvre qu'après que la pression a atteint une valeur P, qui dépend de la tension actuelle du ressort; la pression venant à diminuer, le clapet se referme pour ne se rouvrir que sous une pression nouvelle, au moins égale à P. La quantité d'eau qui passe ainsi, à chaque ouverture du clapet, est d'autant plus considérable que la pression surpasse la valeur P d'une quantité plus grande.

De même, en étudiant l'intensité des décharges, M. Varley [1] a établi que, si l'on fait croître la valeur du potentiel, P étant le potentiel minimum nécessaire pour maintenir le courant dans un tube à vide à une pression déterminée, quand on donne au potentiel les valeurs $P+1$, $P+2$, ..., $P+n$, l'intensité varie comme les nombres $1, 2, \ldots, n$.

Avec notre dispositif, l'intensité du courant fictif, mesurée par le galvanomètre, varie avec la résistance du rhéostat interposé dans le circuit inducteur. Nous donnons dans nos Tableaux généraux les résistances auxiliaires en regard des intensités correspondantes. Au moyen de ces nombres, nous nous sommes seulement assuré que l'intensité du courant induit n'était pas proportionnelle à celle du courant inducteur, comme cela a lieu pour la première courbe d'oscillation aux extrémités d'un fil induit, complètement isolé, d'après les recherches de

---

[1] VARLEY, *Proceed. Roy. Soc.*, t. XIX, p. 237 (1870).

M. Mouton [1]. Quels que soient, du reste, les changements d'intensité dus aux périodes inégales de vibration de l'interrupteur ou au peu de constance de la pile employée, il suffit que l'on détermine avec précision la déviation galvanométrique au moment même de l'observation.

Dès qu'on lance le courant ou qu'on change la valeur de la résistance auxiliaire, le galvanomètre indique de brusques oscillations à droite et à gauche, dont l'amplitude est considérable; puis les impulsions diminuent, mais persistent encore, ce qui prouve qu'il faut un certain temps pour que le tube prenne un régime permanent bien défini; l'aiguille se fixe ensuite et demeure immobile, s'il ne survient pas de perturbation dans la vitesse de l'interrupteur. Cette constance des déviations était une condition importante à obtenir, puisque nous étions dans la nécessité d'observer successivement l'intensité lumineuse et la déviation galvanométrique.

Comme il importait d'éviter l'échauffement des fils et surtout les étincelles qui auraient pu se produire entre deux spires voisines de fil un peu résistant, nous avons adopté un galvanomètre à gros fil et à cadre de cuivre épais. Le système astatique, assez lourd, supporte un miroir qui permet de lire les déviations suivant la méthode de Gauss, à l'aide d'une lunette portant une règle graduée. Dans toutes les mesures, on ne s'est servi que de l'un des deux fils que porte le galvanomètre; la résistance de ce fil, mesurée plusieurs fois à la température de 20°, en la comparant, par la méthode du pont de Wheatstone, à l'unité Siemens, a été trouvée de 1,08S. L'équation de l'unité Siemens employée étant

$$S \text{ à } t^\circ = 0^{\text{ohm}},9582[1 + 0,000356(t - 21,6)],$$

la résistance du galvanomètre est de $1^{\text{ohm}},03$.

---

[1] Mouton, *Journal de Phys.*, t. VII, p. 1 et 46.

Le cadre du galvanomètre étant placé invariablement dans la direction du méridien magnétique, on déterminait, avant chaque opération, la position d'équilibre de l'aiguille par la lecture de la division en coïncidence avec le fil réticulaire de la lunette (zéro du galvanomètre). La règle est divisée en millimètres et se trouve à une distance du miroir égale à $2^{m},15$; δ étant la déviation en millimètres lue avec la lunette et correspondant à une déviation angulaire α de l'aiguille, on aura $\tang 2\alpha = \frac{\delta}{2150}$. La valeur maximum que peut prendre δ est de 150^{mm}, valeur pour laquelle $\tang 2\alpha = 0,06976$; or, si l'on se borne à poser $2\alpha = \frac{150}{2150}$, on trouve $2\alpha = 0,06974$. Dans les limites d'erreurs que comporte la méthode, on peut donc substituer les arcs aux tangentes et prendre pour l'intensité la valeur $I = K \frac{\delta}{2 \times 2150}$.

Pour déterminer K et exprimer en valeur absolue, nous avons employé la méthode du *shunt*, de manière à obtenir une décomposition un peu notable dans un voltamètre interposé dans le circuit. Le shunt, dont la résistance était exactement la centième partie de celle du galvanomètre, étant placé en dérivation sur les bornes du galvanomètre, on a attaché à ces bornes deux fils de circuit comprenant un élément Daniell, un voltamètre à sulfate de cuivre et un rhéostat; la déviation ayant été maintenue constante et égale à 137 divisions pendant une heure et demie exactement, on a obtenu 19^{mgr} de cuivre déposé.

Un courant d'intensité égale à l'unité G.G.S. décompose en une seconde 0,10415 de l'équivalent du cuivre (31,75) exprimé en milligrammes; comme l'ampère vaut $\frac{1}{10}$ de l'unité G.G.S., un courant d'un ampère décompose en une seconde $0^{mgr},33067$ de cuivre. L'intensité du

courant dans la portion simple du circuit était donc de $0^{amp},0106$, et par suite, dans le galvanomètre, de

$$\frac{0,0106}{101} = 0^{amp},000105.$$

On a donc

$$K = \frac{2 \times 2150 \times 0,000105}{137} = 0,0032956.$$

En réunissant, pour les calculs, les facteurs constants en un seul terme, on aura l'intensité en ampères par la formule $\log I = \bar{7},8844687 + \log \delta$.

Au moyen de cette formule, on calcule les valeurs en ampères qui correspondent à des valeurs diverses de δ, et l'on trace la droite qui lie les intensités en ampères aux déviations à partir du zéro. Cette droite permet alors de faire rapidement la conversion en ampères. Pour nos mesures définitives, nous donnons, dans le Tableau des mesures électriques, les valeurs en ohms des résistances auxiliaires du rhéostat interposées dans le circuit inducteur, les lectures faites à la lunette du galvanomètre, les déviations qui s'en déduisent et la réduction des intensités en ampères d'après la droite que nous venons de construire.

Des décharges sensitives dans les tubes à vide. — Jusqu'à présent, nous avons considéré la décharge dans les tubes à vide, au seul point de vue des conditions électriques nécessaires pour la produire. Mais le filet gazeux illuminé ne constitue pas un ensemble homogène, comme le montrent les phénomènes de stratification et de sensibilité à l'approche de conducteurs extérieurs qui se manifestent pour des pressions déterminées, et dans ces conditions la décharge peut subir des perturbations qu'il importe de signaler actuellement. Les particularités que présente l'illumination des tubes à gaz très raréfiés ont été l'objet de nombreux travaux, dont les plus importants

sont ceux de Gassiot ([1]), de W. de la Rue ([2]) et de Spottiswoode ([3]). Leurs expériences ont établi que les décharges dans les tubes à vide ne sont jamais continues, mais qu'elles sont toujours disruptives et consistent en une série de pulsations d'intensité plus ou moins grande. Sans revenir sur ces résultats suffisamment connus, nous nous bornerons ici à décrire la succession des phénomènes constatés dans nos tubes à hydrogène, pour en tirer quelques remarques importantes au sujet des limites de pression imposées à nos expériences.

Le tube étant rempli d'hydrogène pur, à une pression assez élevée, on y fait lentement le vide et on l'illumine avec la bobine lorsque la pression est suffisamment basse; le commutateur de la bobine est disposé de manière que le pôle négatif se trouve à l'électrode inférieure du tube. Le vide continuant à se faire graduellement, on mesure de temps en temps la pression à la jauge. Alors voici la succession des phénomènes que nous avons ainsi observés dans la généralité des tubes que nous avons employés.

La décharge de notre bobine commence à passer à travers le tube à peu près à la pression de 7^{mm}; elle affecte à ce moment la forme d'un filet lumineux très délié, joignant les électrodes et n'occupant que la partie axiale des ampoules. L'électrode positive présente un point lumineux à l'extrémité; l'électrode négative est entourée d'une gaine de lumière très nettement délimitée.

La pression venant à diminuer, le filet lumineux s'élargit, sans cependant remplir les ampoules. La décharge, depuis l'instant où elle a commencé à traverser le tube, présente une sensibilité extrême à l'approche de la main. Lorsqu'on touche une des ampoules avec le doigt, la dé-

---

([1]) Gassiot, *Proceed. Roy. Soc.*, t. X, p. 393; 1860.

([2]) W. de la Rue et H. Muller, *Philos. Trans.*, Part I, t. CLXXI, p. 155; 1877.

([3]) W. Spottiswoode et Moulton, *Philos. Trans.*, p. 165; 1879.

charge s'infléchit et vient passer au-dessous du point touché : on peut même parfaitement la diviser en deux dans une ampoule, en touchant à la fois deux points opposés du tube. Quand on éloigne la main, la décharge ne reste pas rectiligne ; elle s'infléchit du côté de la planchette qui sert de support. En approchant le doigt de l'extrémité de l'électrode négative, il se produit une aigrette entre l'électrode et le point touché ; en répétant l'expérience à l'extrémité positive, l'aigrette qui la termine s'infléchit, devient plus brillante, et une lueur se manifeste dans l'ampoule au-dessous du point touché.

A 4^{mm}, la décharge est toujours attirable à la main, mais elle s'est épanouie et remplit les ampoules d'une lueur diffuse. A mesure que la pression diminue, la décharge devient de moins en moins sensible, mais c'est toujours une attraction qui se manifeste.

A 2^{mm}, la décharge n'est plus sensible, le tube capillaire est assez vivement illuminé, les ampoules sont remplies d'une lumière diffuse ; l'extrémité positive présente un point lumineux assez brillant, suivi d'une aigrette ; la luminosité qui entoure l'électrode négative devient aussi diffuse. Cet aspect subsiste jusqu'à la pression de $0^{mm},200$.

Vers $0^{mm},200$, on aperçoit aux extrémités du tube capillaire des portions renflées, animées d'un mouvement assez rapide : c'est le début de la période de stratification. L'électrode négative, environnée d'une lueur pâle, se détache de la luminosité qui l'entoure par un linéament noir très nettement délimité (espace noir des phénomènes de Crookes) ; au delà, la luminosité s'étend jusqu'aux parois du tube.

A $0^{mm},080$, on distingue des portions mobiles dans la lueur qui remplit l'ampoule positive ; les renflements du tube capillaire se sont accusés et font saillie dans les ampoules. A mesure que la pression baisse, le phénomène devient de plus en plus distinct, et vers $0^{mm},040$ l'am-

poule positive présente un très grand nombre de strates lumineuses mobiles, qui sont d'autant plus stables que l'interrupteur de la bobine vibre plus régulièrement [1]. Les premières strates sont enfilées dans l'électrode, qui présente plusieurs points lumineux à sa surface. La stratification envahit aussi une portion de l'ampoule négative; mais les dernières strates restent séparées de l'électrode par une large partie obscure: l'espace noir de Crookes s'élargit autour de cette électrode

La trompe continuant à fonctionner, le nombre des strates diminue dans l'ampoule positive et dans l'ampoule négative, mais beaucoup plus lentement dans cette dernière. Quant aux formes de ces strates, elles sont extrêmement variées; elles sont doubles, croisées, en coupes, etc., et l'on retrouve, suivant les tubes, la plupart des aspects photographiés par W. de la Rue. Le tube capillaire lui-même finit par présenter une stratification très serrée, en forme de chapelet de grains de riz; ces dernières strates semblent animées d'un mouvement de progression vers le pôle positif.

En général, à partir du moment où elles apparaissent, les stratifications sont sensibles à l'approche de la main. Cette sensibilité est plus ou moins grande suivant les tubes; mais elle se traduit toujours par une répulsion. Lorsqu'on touche avec le doigt l'ampoule positive, les strates sont repoussées de la paroi et se placent obliquement par rapport à l'axe du tube : la forme et le nombre des strates se trouvent aussi modifiés. Le même chose a lieu si l'on touche l'ampoule négative près du tube capillaire; mais, si l'on touche la paroi située près de l'électrode, on raccour-

---

[1] En opérant avec un tube à vapeur d'eau, les strates sont de beaucoup plus nettes et plus stables : le phénomène est alors d'une grande beauté. Nous avons facilement constaté sur ce tube que les strates sont creuses et en forme d'anneaux, comme l'ont indiqué MM. de la Rive et W. Spottiswoode

cit notablement la colonne stratifiée, et un certain nombre de strates semblent refoulées dans le tube capillaire. A ce degré de vide ($0^{mm},040$), le tube présente une magnifique fluorescence bleue, tant dans la partie capillaire que dans les ampoules : cette fluorescence occupe tout le tube et ne se borne pas à l'espace rempli par les strates.

A $0^{mm},020$, il n'y a plus dans l'ampoule positive que quatre strates assez larges, diffuses sur les bords; l'ampoule négative en contient deux aussi larges. L'espace noir de Crookes est extrêmement prononcé; la luminosité qui l'enveloppe affecte la forme d'une coupole, qui recouvre l'électrode et vient se raccorder aux parois du tube. L'électrode négative laisse échapper une multitude d'étincelles, qui s'écartent à angle droit de l'axe du tube. La décharge est alors tout à fait sensible : en approchant le doigt de la luminosité qui entoure l'électrode négative, cette luminosité est fortement repoussée et les étincelles deviennent plus vives.

La pression diminuant encore, il ne reste bientôt plus qu'une seule strate très large et très diffuse dans l'ampoule positive, et une dans l'ampoule négative; l'espace noir de Crookes occupe à peu près toute la partie inférieure du tube; il faut alors continuer les expériences avec une extrême précaution, car cette portion du tube devient brûlante et pourrait se briser. Vers $0^{mm},002$, la jauge cesse de donner l'indication de la pression, et, si l'on continue à faire fonctionner la trompe, bientôt le courant cesse aussi de passer à travers le tube.

Jusqu'à la pression de $0^{mm},20$, on obtient exactement les mêmes apparences lumineuses, lorsqu'on renverse le sens du courant inducteur; mais, à partir de ce point, c'est-à-dire quand les strates sont nettes et bien délimitées, on constate souvent une anomalie remarquable. Lorsqu'on change le sens du courant, le pôle négatif étant alors à la partie supérieure du tube, les stratifications disparaissent

complètement et les ampoules se remplissent d'une lueur blanc bleuâtre diffuse, ayant l'aspect d'une fumée très dense. Dans quelques tubes, on distingue encore toutefois quelques stratifications très diffuses, au milieu de la luminosité positive. Les électrodes conservent leurs caractères : l'électrode positive, le point lumineux et l'aigrette; l'électrode négative, la gaine lumineuse et l'espace de Crookes.

Ces luminosités qui remplissent les ampoules sont extrêmement sensibles à l'approche de la main : en plaçant les doigts sur l'une des ampoules, la luminosité se déprime au-dessous à une profondeur de 4^{mm} à 5^{mm}; la sensibilité est la même dans les deux ampoules. C'est là l'effet de détente étudié par Spottiswoode [1]; mais, dans ses expériences, la sensibilité de la décharge était produite au moyen d'une étincelle d'air, et ce phénomène n'était pas corrélatif de l'apparition des strates.

Lorsque la pression est très basse, la sensibilité de la luminosité diffuse est de beaucoup augmentée : en plaçant le doigt sur l'ampoule négative, la dépression produite dans la luminosité ne se borne pas à la portion située immédiatement au-dessous du doigt; elle s'étend au delà, dans la direction de l'électrode positive, produisant l'effet d'*ombre virtuelle* décrit par Spottiswoode. D'après les recherches de ce dernier, ces effets devraient être attribués à une induction électrostatique et non à l'induction électromagnétique; l'état sensitif serait dû à des intermittences périodiques très rapides et très régulières, la quantité d'électricité étant assez petite dans chaque décharge individuelle pour que la décharge soit instantanée.

Dans nos tubes, si, après avoir produit l'effet de détente, on renverse de nouveau le sens du courant, les stratifications se rétablissent aussitôt et l'on peut passer ainsi très rapidement de la décharge stratifiée à la décharge diffuse

---

[1] W. Spottiswoode, *Philos. Trans.*, p. 165; 1879.

présentant l'effet de détente. Pour examiner si ce phénomène ne serait pas dû à une dissymétrie de la bobine induite, nous avons laissé fixe le commutateur de la bobine et nous avons disposé un second commutateur sur le circuit induit; mais les phénomènes se sont toujours manifestés dans le même ordre, c'est-à-dire les stratifications quand le pôle négatif est au bas du tube, les luminosités diffuses quand il est en haut. Les deux aspects observés dépendent donc de la situation du tube; mais nous ne saurions assigner la cause de cette différence présentée par les deux électrodes. Le même phénomène s'est manifesté pour une pression convenable dans la plupart de nos tubes; cependant, pour quelques-uns, l'effet de détente était beaucoup moins net.

En résumé, *pour les tubes que nous avons employés,* la décharge est sensible à l'approche des conducteurs extérieurs, pour les pressions supérieures à 2^{mm} et pour les pressions inférieures à $0^{mm},200$. Pour les pressions élevées, en touchant les ampoules avec le doigt, on sent distinctement un picotement dû à des étincelles, et en réunissant par un arc métallique les deux ampoules, nous avons pu obtenir une étincelle de plus de 1^{mm} de longueur. Dans ces conditions, chaque ampoule se charge donc comme un véritable condensateur, dont le gaz constitue l'armature intérieure. Si l'on a placé la vis du micromètre à étincelles dans la position qui permet aux décharges de passer à la fois dans le tube et dans le micromètre, en touchant les ampoules avec la main, la décharge passe exclusivement par le tube : le potentiel du tube est donc diminué.

Pour les basses pressions, la décharge est sensible, non seulement à l'approche du doigt, mais même à l'approche d'un morceau de papier d'étain isolé au bout d'un tube de verre. En réunissant les deux ampoules par un conducteur métallique, on obtient encore des étincelles visibles, quand la pression est assez basse. Si l'on dispose le micromètre

pour la mesure du potentiel aux électrodes, un morceau assez large de papier d'étain agit sur la décharge, même à $0^m,01$ ou $0^m,02$ de distance, et la fait passer entièrement par le micromètre : le potentiel du tube s'accroît donc notablement. Pour des pressions très basses, en supprimant le micromètre, l'approche du papier d'étain fait disparaître l'illumination du tube : la décharge ne réapparaît qu'au bout d'un certain temps et l'on peut de nouveau l'éteindre avec le papier d'étain extérieur. La sensibilité n'est pas la même pour tous les points de l'ampoule négative, ainsi que nous l'avons constaté en disposant le micromètre pour la mesure du potentiel et en explorant l'ampoule avec un morceau de papier d'étain assez étroit. Dans la partie supérieure de l'ampoule, l'approche du conducteur ne modifie que très peu la décharge; les étincelles du micromètre sont seulement plus nourries. Vers le milieu de l'ampoule, la décharge dans le tube devient intermittente et le tube peut s'éteindre ; mais, si l'on place le papier d'étain un peu au-dessus de l'extrémité de l'électrode négative, le tube s'éteint immédiatement et toute la décharge passe par le micromètre. En retirant le papier, la décharge passe de nouveau par le tube, et l'on peut répéter ces alternatives autant de fois qu'on le désire : ainsi disposée, l'expérience est frappante. On doit évidemment rapporter la cause de ce phénomène au fait suivant, observé par W. de la Rue [1] : en étudiant, au moyen de sondes placées à l'intérieur, la distribution du potentiel dans le tube, il a établi que cette distribution est sensiblement uniforme dans la plus grande partie du tube, mais qu'il se produit aux environs de l'électrode négative une chute très brusque de potentiel.

De cet ensemble on doit conclure que, pour des pressions déterminées, l'approche des conducteurs extérieurs

---

[1] W. de la Rue et H. Muller, *Philos. Trans.*, Part I, t. CLXIX, p. 155.

modifie les conditions électriques de la décharge, et que, indépendamment de l'action exercée sur le gaz intérieur, le tube peut prendre une charge assez considérable, comme un véritable condensateur. Si l'approche d'un conducteur métallique fait varier le potentiel du tube, lorsque ce conducteur est écarté, le tube est encore influencé par les objets environnants : en d'autres termes, le conducteur métallique augmente les effets de condensation; mais le tube, dans les conditions ordinaires, constitue un condensateur que charge la bobine. La conclusion qui en résulte, c'est que les conditions électriques que mesurent les appareils employés ne correspondent pas absolument aux conditions électriques d'illumination du gaz, et par suite qu'on ne saurait établir aucune relation fondée entre les mesures électriques ainsi obtenues et les mesures photométriques. Cette comparaison ne devient possible qu'entre les limites où ne se manifestent pas de phénomènes de sensibilité, c'est-à-dire pour des pressions comprises entre 2^{mm} et $0^{mm},200$. Ce sont les limites de pression auxquelles se rapportent nos mesures photométriques.

TROISIÈME PARTIE.

RECHERCHES PHOTOMÉTRIQUES RELATIVES AUX RAIES DE L'HYDROGÈNE.

Importance des mesures photométriques en spectroscopie. — Après avoir étudié les variations, sous diverses pressions, des décharges dans un tube à hydrogène, notre but principal est d'examiner maintenant quels seront les effets d'illumination auxquels elles donnent lieu. En présence des aspects si variés que l'on observe, de même que dans l'étude des spectres d'impuretés, on reste convaincu qu'un spectre n'est pas défini par ses seules longueurs

d'onde, et que les intensités relatives des raies en sont un des éléments principaux; car elles définissent ce qu'on pourrait appeler la quantité d'un spectre, les longueurs d'onde en définissant la qualité. Ces mesures d'intensités relatives s'imposent nécessairement, dès qu'on cesse de voir dans un spectre une sorte de réactif propre à caractériser un corps dans des cas déterminés et bien définis (1).

---

(1) L'importance de ces comparaisons ressort d'une lettre de M. Stokes à M. Lockyer (N. Lokyer, *Studies in spectrum Analysis*, p. 194), que nous nous permettons de traduire ici en entier, à cause de la netteté avec laquelle la question se trouve posée : pour de telles recherches, nous ne saurions invoquer d'autorité plus compétente.

« 3 mars 1876.

» Mon cher Lockyer, il vous plairait peut-être de me voir écrire en substance les remarques que je fis hier sur l'évidence de la dissociation du calcium.

» Lorsqu'un corps solide, comme un fil de platine, traversé par un courant électrique, est porté à l'incandescence, nous savons que, à mesure que la température s'accroît, il n'en résulte pas seulement que l'intensité de chaque radiation de réfrangibilité déterminée s'accroît en valeur absolue, mais encore que la proportion des radiations des diverses réfrangibilités est aussi changée, la proportion des radiations les plus réfrangibles à celles qui le sont moins croissant avec la température.

» L'analogie nous porte à supposer que le phénomène sera le même pour la surface d'un corps incandescent, quoique, dans ce cas, au lieu d'être continu, le spectre puisse être discontinu. Ainsi, si A, B, C, D, E indiquent, par ordre de réfrangibilité croissante, des lignes brillantes remarquables du spectre de la vapeur, il peut très bien arriver qu'à une température relativement basse A soit la plus brillante et la plus persistante ; à une température encore plus élevée, ce serait E. Si maintenant, dans chaque cas, le coefficient de persistance était réduit jusqu'à ce que toutes les lignes, sauf une, disparaissent, la ligne qui reste peut être A à la plus basse température, C à une température plus élevée et E à la plus haute température. Dans le cas où la présence de la vapeur se manifeste, non par émission, mais par absorption, par suite de la relation entre l'absorption et l'émission, il en résulte que la ligne obscure qui serait la caractéristique la plus sensible de la présence du corps peut être A, puis C à une autre température, puis E à une troisième. Donc, tandis que je regarde les faits que vous mentionnez comme une preuve de la haute température du Soleil, je ne peux les considérer comme une preuve *concluante* de la dissociation de la molécule du calcium.

» A vous, bien sincèrement. » G.-G. Stokes.

» 5, Alexandra Road, Finchley. Road, N. W. »

Quelle que soit la cause qui fasse changer les rapports des intensités des diverses raies, ces rapports caractéristiques du spectre dans des circonstances déterminées doivent être évalués par une méthode précise, applicable sinon à toutes les sources lumineuses, du moins à celles pour lesquelles nous pouvons disposer à volonté des conditions d'illumination. L'observation doit donc commencer par les spectres des gaz dans lesquels les phénomènes de la décharge sont nettement tranchés et, pour ainsi dire, amplifiés par rapport aux effets des étincelles éclatant entre des électrodes métalliques.

Mais, si l'on opère sur la totalité des vibrations émises, on ne constate que la somme des effets relatifs à chacune des radiations simples, pour lesquelles la loi de variation des intensités reste inconnue. Les résultats obtenus, en mesurant l'intensité lumineuse des décharges (1) ou la chaleur dégagée par l'étincelle dans les tubes à vide (2), ne peuvent donc aucunement servir à mesurer les variations des raies spectrales. La question n'est abordable que par une méthode qui permette d'opérer séparément sur chaque radiation, c'est-à-dire par voie spectrophotométrique.

Mais, comme ces mesures d'intensité des raies paraissent au premier abord pleines d'incertitudes, il importe de démontrer qu'elles sont susceptibles d'une rigoureuse précision si l'on opère avec un bon instrument et si l'on a soin de maintenir à peu près constante la sensibilité de la rétine.

Méthodes spectrométriques. — L'application des spectrophotomètres à l'analyse quantitative des substances co-

---

(1) Masson, *Photométrie électrique;* voir Becquerel, *Traité d'électricité et de magnétisme*, t. I, p. 350.

(2) Wiedemann, *Recherches sur les effets calorifiques et lumineux produits dans les gaz sous l'influence des décharges électriques* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXI, p. 449; 1880).

lorées dissoutes dans les liquides et à la mesure des hautes températures, en introduisant ces instruments dans la pratique, a fait connaître les conditions qu'ils doivent réaliser pour présenter une véritable précision. Deux méthodes principales sont en usage pour les mesures spectrophotométriques : la première consiste à obtenir la disparition des franges complémentaires dans deux faisceaux superposés, d'égale intensité et polarisés à angle droit; elle a été appliquée par M. Wild à la construction de son photomètre (1) et adoptée par M. Trannin (2) et par M. Gouy (3). Mais l'emploi de cette méthode eût présenté, pour notre but, de graves inconvénients. A cause de la persistance des impressions lumineuses, la rétine se fatigue vite et l'on aperçoit souvent des franges après qu'elles ont disparu. Or les observations devaient être faites assez rapidement pour que le galvanomètre conservât une déviation constante dans l'intervalle d'une mesure. La sensibilité, qui peut être réelle lorsqu'on peut répéter à loisir les observations, devient illusoire dans le cas de mesures rapides; de plus, il est très fatigant pour l'œil de saisir la disparition des franges, et il est moins pénible de constater l'égalité d'intensité par la seconde méthode. Cette considération n'est pas à négliger, quand on doit faire des séries d'expériences qui peuvent durer une heure et demie.

La seconde méthode, qui consiste à obtenir l'égalité d'intensité de deux plages amenées au contact, est très expéditive; car l'œil, en se plaçant à l'oculaire, vérifie immédiatement si l'égalité a été obtenue. S'il existe une démarcation visible, elle est perçue sans effort d'accommo-

---

(1) WILD, *Ueber ein neues Photometer und Polarimeter* (*Pogg. Annalen*, Bd. XCIX, p. 235; 1856).

(2) TRANNIN, *Mesures photométriques* (*Journ. de Phys.*, t. V, p. 297; 1876).

(3) GOUY, *Spectrophotomètre* (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 269; 1876).

dation et sans fatigue du muscle ciliaire ([1]). Elle a été employée par Govi ([2]), par Vierordt ([3]) et par Glan ([4]), et elle permet d'obtenir l'égalité des intensités avec une approximation qui est en moyenne de $\frac{1}{60}$. Cette précision est parfaitement suffisante, étant données les causes de variation qui peuvent influer sur le spectre du tube de Geissler.

Nous n'entrerons pas ici dans la discussion des avantages ou des inconvénients des instruments proposés : cette discussion a été faite, d'une façon très complète, par M. Crova ([5]), qui a établi les conditions à remplir pour rendre leur emploi aussi rigoureux que possible et pour éviter les causes d'erreur qui peuvent affecter les mesures ([6]).

Spectrophotomètre. — Le spectrophotomètre dont nous nous sommes servi a été construit par M. Duboscq, sur les indications de M. Crova. Cet instrument vient d'être décrit récemment dans les *Annales de Chimie et de Physique* ([7]). Nous nous bornerons donc à en indiquer les dispositions fondamentales.

La fente, placée à l'extrémité de l'instrument, est enfermée dans une boîte rectangulaire, noircie intérieurement et présentant une ouverture circulaire en regard de la

---

([1]) Voir *Sur la fatigue d'accommodation : Détermination du pouvoir éclairant des radiations simples,* par MM. Crova et Lagarde (*Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. II; 1882).

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. L, p. 156; 1860.

([3]) Vierordt, *Pogg. Annalen,* fünfte Serie, Bd. XX, S. 172; 1870.

([4]) Glan, *Annalen der Physik,* neue Folge, Bd. I, S. 353; 1877.

([5]) Crova, *Étude sur les radiations émises par les corps incandescents* (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XIX, p. 167; 1880).

([6]) Crova, *Études sur les spectrophotomètres* (*Comptes rendus,* t. XCII, p. 36; 1881). — *Sur les aberrations des prismes* (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXII, p. 513; 1881).

([7]) Crova, *Description d'un spectrophotomètre* (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXIX; 1883).

fente. La partie capillaire du tube spectral est placée en face et à une distance constante de l'instrument. Par une ouverture latérale de la boîte, on reçoit sur un prisme à double réflexion totale, recouvrant la moitié supérieure de la fente, la lumière de comparaison qui a traversé un nicol mobile sur un cercle gradué. Les rayons émanés des deux sources traversent, à partir de la fente, un nicol analyseur et un système de prismes formant spectroscope à vision directe, et s'étalent en deux spectres superposés et contigus. Ces spectres sont examinés au moyen d'un oculaire fixé à l'extrémité d'un tube, que l'on peut déplacer latéralement au moyen d'une vis à crémaillère, de manière à parcourir tout le champ spectral. On se débarrasse de toute lumière étrangère aux radiations que l'on veut comparer, au moyen d'une fente formée par deux lames de laiton noircies, mobiles dans le plan focal de la lunette, et dont on règle l'écartement à volonté (*fig.* 5).

Les deux spectres à comparer sont séparés par l'image très nette de l'arête du prisme réflecteur, et, en déplaçant latéralement l'oculaire, les observations sont faciles dans toute l'étendue du spectre, sans qu'il soit nécessaire de modifier la position d'aucune autre pièce, si ce n'est la vis de mise au point. Par l'emploi d'un prisme à double réflexion totale, on annule la polarisation elliptique par réflexion totale. Le nicol analyseur à faces normales étant placé avant le prisme dispersif, les rayons émanant des deux sources subissent des pertes égales par réflexion sur les faces obliques de ce prisme. En diaphragmant convenablement le nicol polariseur, on évite toute lumière réfléchie intérieurement. Avec cette disposition, les deux plages lumineuses au contact dans toute leur étendue ne sont séparées par aucune ligne lumineuse ou obscure, et l'appareil fonctionne suivant le principe du photomètre de Foucault.

Pour employer cet instrument à l'étude photométrique

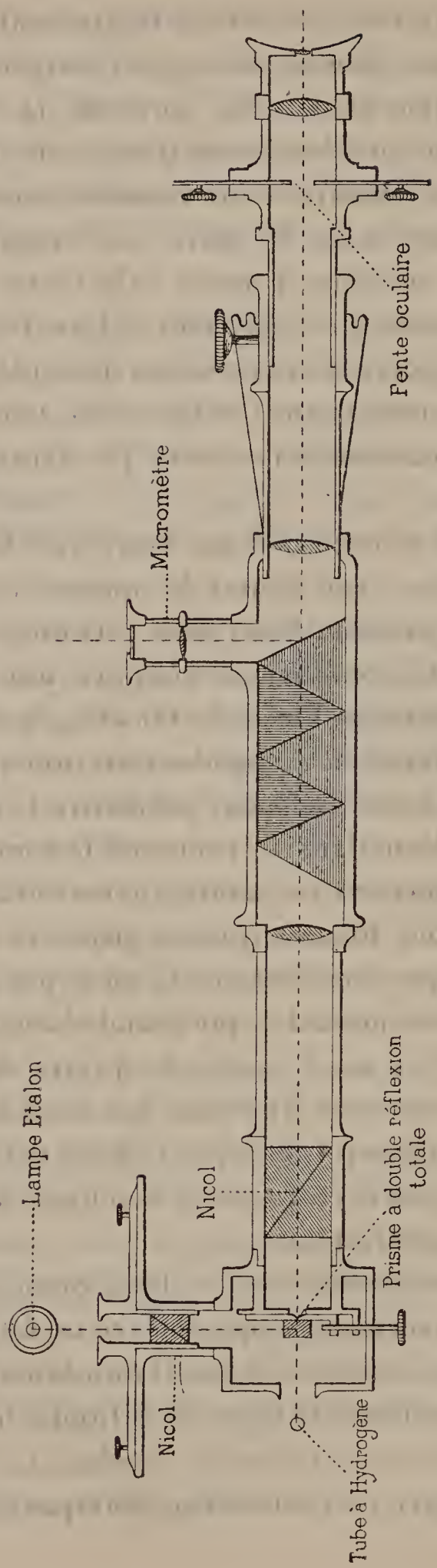

Lampe Etalon
Nicol
Nicol
Micromètre
Prisme à double réflexion totale
Tube à Hydrogène
Fente oculaire

Fig. 5.

des raies spectrales, on ouvre légèrement la fente du collimateur pour donner une petite largeur aux raies à examiner, et l'on amène les bords de la fente oculaire en contact avec les deux bords d'une raie déterminée, la raie rouge, par exemple; on conserve ensuite le même écartement dans toute la série des expériences. L'œil aperçoit alors un champ rouge, divisé en deux parties, dont les intensités sont différentes. Une rotation convenable du nicol polariseur amène ces deux plages à la même intensité, et à cet instant l'œil cesse de distinguer aucune ligne de démarcation dans toute l'étendue de la bande rouge.

On pourrait objecter, il est vrai, que l'élargissement donné à la fente rend impur le spectre inférieur de la source de comparaison. C'est pour cela que, dans nos premières mesures, nous avions employé une double fente suivant le système de Vierordt. On élargissait alors seulement la demi-fente correspondant au tube spectral, et on laissait l'autre assez fine pour permettre le dédoublement des raies du sodium dans le spectre de la source de comparaison. Mais, après avoir habitué notre œil à ces mesures, nous reconnûmes bientôt que ce dispositif était inutile. Pour une comparaison exacte, il n'est pas nécessaire de donner aux raies spectrales une grande largeur, et la fente totale restant alors assez étroite, le spectre de la source de comparaison reste assez pur pour que l'œil ne puisse constater, dans le champ limité par la fente oculaire, aucune variation d'intensité, ce qui est la condition à remplir pour la sûreté des observations.

Sensibilité de la méthode. — Pour obtenir des mesures exactes, il est nécessaire d'opérer avec un éclairement très faible des deux spectres, ce que l'on obtient aisément en reculant convenablement les sources lumineuses. Ce déplacement, qui affecte l'intensité absolue des radiations à comparer, n'altère en rien les rapports que l'on se propose

d'évaluer. Cet affaiblissement offre un double avantage : d'abord la sensibilité des couches rétiniennes n'est pas diminuée par une lumière trop vive ; et il faut tenir compte de ce fait général que, si l'on opère dans le rouge avec un éclairement moyen, l'éclat sera plus grand pour la raie bleue, et plus grand encore pour la raie violette. Quoique, *a priori,* on puisse croire que l'intensité d'une radiation de longueur d'onde 434 ne produira sur la rétine qu'une impression très affaiblie, on s'aperçoit bientôt qu'il n'en est rien : l'œil, quoique impressionné assez péniblement par cette lumière gris bleu, conserve toute sa sensibilité, comme on le constate en faisant tourner le nicol analyseur. La règle à suivre, c'est d'opérer dès le début dans les conditions les plus défavorables, en donnant à l'étincelle sa plus grande puissance : visant alors la raie bleue, on écarte le tube à gaz jusqu'à ce que l'intensité soit assez faible, et l'on est alors certain de se trouver dans des conditions favorables pour la mesure de la raie rouge et de la raie violette.

Le second avantage ressort des considérations suivantes, qu'il ne faut pas omettre pour opérer rigoureusement : c'est qu'en général l'impression physiologique ne mesure pas l'intensité de la lumière, en ce sens que, pour des éclairements un peu forts, l'intensité devenant double, la sensation lumineuse varie d'une autre manière, suivant l'espèce de couleur. C'est ce fait que Purkinje [1] a énoncé ainsi : « L'intensité de la sensation est une fonction de l'intensité lumineuse, qui diffère suivant l'espèce de lumière. » Ainsi, l'intensité de deux couleurs augmentant dans le même rapport, l'impression physiologique produite sur la rétine augmente plus rapidement pour le rouge que pour le bleu, tant que ces intensités sont assez grandes ; mais, si on les rend très faibles, les sensations physiolo-

---

[1] Purkinje, *Zur Physiologie der Sinne,* t. II, p. 109.

giques qu'elles produisent tendent de plus en plus à devenir proportionnelles aux quantités de lumière correspondantes, le coefficient de proportionnalité étant différent suivant la longueur d'onde. En d'autres termes, pour de faibles éclairements, les courbes de variation de l'intensité relative aux diverses couleurs avec l'intensité objective de la lumière se confondent avec les tangentes à l'origine; et l'intensité objective variant un peu, les intensités relatives aux diverses couleurs varient toutes dans le même rapport. C'est ce qui a fait dire à Helmholtz [1] : « Quand l'éclairage est très faible, nous pouvons considérer l'intensité de la sensation comme proportionnelle à celle de la lumière. » Cette condition est très importante à signaler, car, sans cela, les rotations du nicol ne permettraient pas de mesurer des quantités proportionnelles à l'intensité lumineuse; il faudrait alors connaître l'équation de la courbe qui lie les intensités physiologiques aux intensités objectives pour les diverses couleurs et pour l'œil de l'observateur. Cette grave difficulté est évitée en n'opérant qu'avec des lumières assez faibles.

Ce serait d'ailleurs un préjugé de croire que l'on observe mieux la différence d'intensité des plages avec un éclairement un peu fort qu'avec un éclairement plus faible. En effet, l'œil acquiert, au bout de quelque temps, la propriété de distinguer nettement la différence d'intensité de deux plages, dont l'éclat est minime, tandis qu'il est ébloui et rapidement fatigué dans l'autre cas. Pour ces expériences d'une très grande délicatesse, il faut encore avoir la précaution d'opérer dans un lieu un peu obscur, et même de se recouvrir la tête d'un voile noir qui entoure le corps de l'instrument.

Dans ces conditions, l'œil acquiert, avec l'habitude, une sensibilité extrême, sans que l'on ait besoin d'avoir recours

---

[1] HELMHOLTZ, *Optique physiologique*, p. 419.

à la dilatation artificielle de la pupille, ce qui d'ailleurs modifierait d'une manière inconnue les impressions perçues par la rétine et changerait l'état normal de l'œil. Avant l'observation, il est bon de tenir l'œil fermé quelque temps, puis de l'ouvrir brusquement en regardant les spectres : on saisit alors les plus légères différences d'éclat. Si l'on continue à observer un certain temps, en tournant le nicol polariseur jusqu'au moment où l'on juge les deux intensités égales, la sensibilité de l'œil s'amoindrit au point qu'après l'avoir de nouveau fermé quelques instants, si on le rouvre brusquement, on discerne nettement une différence d'éclat assez notable. Il faut donc fermer l'œil avant l'observation et s'en tenir à la première impression [1]. On recommence jusqu'à ce que l'égalité d'impression soit obtenue dans ces conditions. Au bout d'exercices répétés, on parvient à une précision telle que, la ligne de démarcation ayant disparu, une rotation de 8′ ou 10′ du nicol suffit pour la faire réapparaître. Nous pouvons citer, comme un exemple remarquable, les séries du 28 avril et du 7 mai 1883, qui figurent dans les Tableaux numériques.

Marche des observations. — Pour faire une observation, après avoir réglé l'écartement des deux sources, pendant qu'un aide s'occupe des appareils électriques et de la source de comparaison, on amène la fente oculaire dans la région de la raie rouge, que l'on voit nettement passer dans le champ et que l'on place entre les bords de la fente oculaire. Les deux plages étant différentes en intensité, on met au point sur la ligne de démarcation qui doit être nette; puis, tournant le nicol polariseur, on amène l'égalité des plages et l'on fait la lecture de la position du vernier du nicol. Laissant alors ce dernier à la même division, on

---

[1] Wolf, *Expériences photométriques* (*Journal de Physique*, t. I, p. 84; 1872).

amène la fente oculaire à comprendre la raie bleue, et l'on constate toujours que l'intensité de la source de comparaison est trop faible. On rétablit l'égalité et l'on passe à la raie violette, pour laquelle le même phénomène se produit généralement. On reprend le même ordre pour des conditions différentes de la décharge.

Les rotations du nicol doivent être mesurées à partir de l'extinction. Le cercle gradué étant fixé sur une bonnette, mobile à frottement dur sur le tube du polariseur, on règle d'abord la position de ce cercle de manière à obtenir des lectures toutes dans le même sens par rapport au zéro de la graduation. On détermine alors la position d'extinction, en écartant complètement les plaques oculaires, et en cherchant à éteindre absolument le spectre inférieur. Cette mesure fondamentale doit être faite avec beaucoup de soin, et reprise à la fin de chaque série d'observations pour s'assurer que le cercle n'a pas été déplacé. Pour éviter tout accident, nous fixions le cercle au moyen d'un support à pince. Dans le cours des mesures, on vérifie, du reste, constamment la position du zéro du nicol correspondant à l'extinction ; pour chacune des raies, on établit l'égalité des plages, de part et d'autre, de l'une des deux positions d'extinction. Nous donnons ici un Tableau des mesures faites dans ces conditions.

17 *novembre* 1882. — *Extinction.* { A droite.... (—) 97°0′. A gauche... (+) 83°0′.

R, RAIE ROUGE.				B, RAIE BLEUE.				V, RAIE VIOLETTE.			
A droite.		A gauche.		A droite.		A gauche.		A droite.		A gauche.	
° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
(—) 110.45	13.45	(+) 96.42	13.42	(—) 123.45	26.45	(+) 109.42	26.42	(—) 130.36	33.36	(+) 116.30	33.30
(—) 97. 0		(+) 83. 0		(—) 97. 0		(+) 83. 0		(—) 97. 0		(+) 83. 0	
(—) 97. 0	13.42	(+) 83. 0	13.42	(—) 97. 0	26.45	(+) 83. 0	26.45	(—) 97. 0	33.27	(+) 83. 0	33.30
(—) 83.18		(+) 69.18		(—) 70.15		(+) 56.15		(—) 63.33		(+) 49.30	
194.03		166. 0		194. 0		165.55		194.09		166. 0	
Moyenne.		Moyenne.		Moyenne.		Moyenne.		Moyenne.		Moyenne.	
97.01		83. 0		97. 0		82.57		97.04		83. 0	

On adoptera donc pour cette mesure les nombres

$$R = 13^\circ 42', \quad B = 26^\circ 45', \quad V = 33^\circ 30'.$$

En opérant ainsi, et en réitérant les expériences, s'il est nécessaire, on est certain d'avoir des valeurs exactes; mais, en général, nous nous bornons à faire deux lectures concordantes de part et d'autre d'une même position d'extinction, et c'est l'une de ces valeurs, prise toujours dans le même sens, qui figure dans les Tableaux numériques, à la colonne *Lectures*. La seconde colonne *Rotations* donne les angles dont il faut faire tourner le nicol, à partir de l'extinction, pour amener l'égalité des plages.

Les comparaisons se font donc facilement et sûrement avec le spectrophotomètre décrit, si l'on dispose d'une source de comparaison dont la constance soit assurée pendant une série de mesures. Comme on ne cherche pas à établir des valeurs absolues, mais des rapports, on doit choisir, par conséquent, pour source de comparaison, celui des étalons photométriques connus, dont l'intensité lumineuse puisse être aisément maintenue constante pendant une ou deux heures, quelle que soit d'ailleurs la valeur photométrique de cet étalon.

Lampe photométrique. — Laissant de côté les bougies photométriques et les étalons allemands plus ou moins compliqués et dont le peu de rigueur a été suffisamment établi [1], nous avons adopté l'étalon français, le *carcel*, dont l'emploi a été recommandé par le Congrès des électriciens, et qui offre l'avantage très important de rester comparable à lui-même dans l'intervalle des mesures.

L'étalon Schwendler (P.L.S.) *Platinum Light Standard* [2], dont la régularité est difficile à entretenir, et qui nécessite une surveillance continuelle, devait être re-

---

[1] CROVA, *Le Photomètre* (*Revue scientifique*, 3e série, t. XXIX, 25 février 1882).

[2] *On a new standard of Light* (*Philosoph. Mag.*, p. 392; 1879).

jeté à cause de ces complications. De plus, cet étalon donne une lumière encore plus rouge que l'étalon Carcel, condition peu favorable aux mesures d'intensité dans le violet. Le carcel, au contraire, qui a été adopté par MM. Dumas et Regnault pour les essais photométriques de l'éclairage au gaz, et qui a servi auparavant à Arago et Fresnel, est d'un emploi très pratique, et sa surveillance peut parfaitement être confiée à un aide un peu expérimenté.

Les conditions à réaliser pour assurer la constance et la comparabilité de cet étalon ont été indiquées dans le remarquable travail de MM. Audouin et Bérard sur la photométrie ([1]). Mais comme le carcel possède un mécanisme assez délicat et susceptible de se déranger, nous avons préféré la lampe modérateur, qui nous a toujours donné d'excellents résultats, au moyen de quelques précautions. La lampe est remplie d'*huile de colza épurée,* jusqu'au niveau de la galerie; le ressort étant remonté, la mèche est soigneusement coupée et sa hauteur est réglée après l'allumage. La mèche ne doit servir que deux fois au plus, et la lampe doit être entretenue dans un état de minutieuse propreté. Dès qu'elle cesse de servir, il faut l'éteindre et la recouvrir d'une gaine de toile pour la préserver de la poussière. Nous avons suivi, pour les dimensions de la cheminée, pour sa forme et sa position, les prescriptions imposées par le cahier des charges pour les essais du gaz de la Ville de Paris. La mèche employée est la mèche moyenne, dite mèche des phares : la tresse, composée de 75 brins, pèse $3^{gr},6$ par décimètre, et son diamètre est de $23^{mm},5$. On la conserve pour l'usage dans un vase de verre, maintenu bien sec par de la chaux vive. Dans la lampe allumée, la hauteur de la mèche au-dessus du porte-mèche doit être de 10^{mm}. La cheminée de verre présente un étranglement au-dessus du niveau de la mèche; elle

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXV, p. 423.

doit avoir 290^{mm} de hauteur et 47^{mm} de diamètre; la hauteur du coude doit être à 7^{mm} au-dessus du niveau de la mèche.

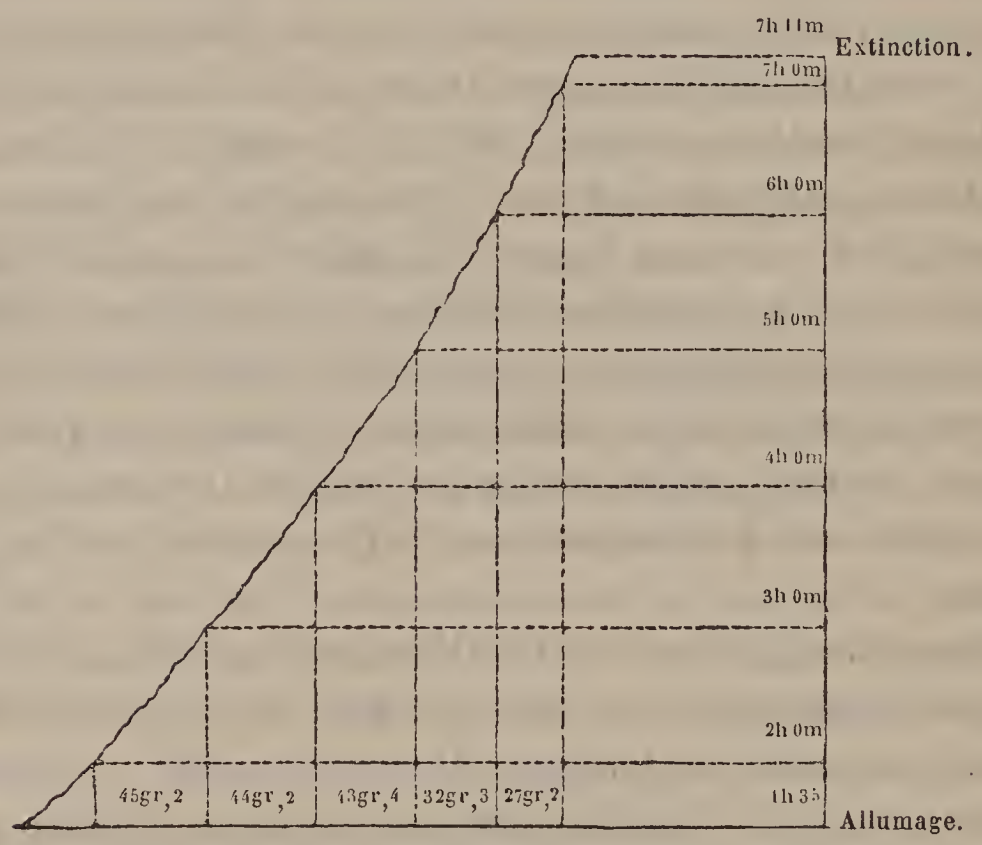
Quoique, dans nos expériences, la lampe n'eût pas à fonctionner comme étalon photométrique, les conditions ci-dessus étaient strictement observées, car elles ont une influence notable sur la dépense. L'étalon Carcel correspond, en effet, à la consommation normale de 42^{gr} d'huile à l'heure; par conséquent il brûle 10^{gr} en quatorze minutes $\frac{28}{100}$. Si la consommation est très différente, il n'y a pas de relation définie entre la quantité d'huile brûlée et celle de lumière produite. Mais les travaux d'Audouin et de Bérard ont démontré que, si l'on adopte les dimensions invariables que nous avons indiquées, la quantité de lumière croît proportionnellement à la dépense d'huile, lorsque cette dépense se rapproche de 42^{gr} à l'heure. Cette proportionnalité n'est admissible qu'entre certaines limites : le temps nécessaire pour brûler 10^{gr} ne doit pas être inférieur à treize minutes, ni supérieur à seize minutes.

En général, à partir de l'allumage, la dépense et l'intensité augmentent un peu pendant la première demi-heure, jusqu'à ce que l'appareil soit échauffé; au bout de cet intervalle, il s'établit un régime constant, qui dure plus d'une heure, et c'est cette période qu'on utilise pour les observations photométriques; puis la dépense et l'intensité diminuent lentement à mesure que la mèche charbonne de plus en plus.

Nous avions vérifié ces variations de la consommation, en plaçant la lampe, convenablement réglée, sur une bascule balance enregistreur, d'une très grande sensibilité, que possède l'École d'Agriculture de Montpellier. Les courbes relevées par l'instrument sont figurées dans la *fig.* 6. Les petites oscillations que présente le tracé sont dues au fonctionnement même de l'engrenage diffé-

rentiel de l'enregistreur. Les ordonnées représentent les heures, et les abscisses figurent les poids d'huile brûlés. Comme on le voit, il y a, au début, une période de perturbation ; puis, pendant deux ou trois heures, les poids consumés correspondent à peu près à la consommation normale ; enfin la dépense diminue régulièrement. Il faut aussi remarquer que ces courbes sont tracées pour un

Fig. 6.



Courbe de consommation de la lampe modérateur.

temps beaucoup plus long que la durée des observations, et que, si l'on se borne à examiner une faible portion du tracé, une demi-heure après l'origine des temps, on voit que les conditions où l'on se trouve permettent d'admettre la proportionnalité des intensités par rapport aux poids d'huile brûlés.

On réglera donc la lampe d'après les indications données, de manière à obtenir une dépense approximative de 42^{gr} à l'heure, et dans l'intervalle d'une mesure on cor-

rigera l'intensité lumineuse de manière à la ramener à celle qui correspondrait exactement à 42^{gr} brûlés. Pour cela, la lampe photométrique est placée, pendant les mesures, dans une balance automatique de Deleuil. On la suspend à l'extrémité de l'un des bras du fléau et on l'équilibre au moyen d'une tare. On place alors un poids de 10^{gr} à côté de la lampe, et le fléau, s'inclinant de ce côté, vient reposer sur deux jantes de support. Dès qu'un poids d'huile égal à 10^{gr} a été brûlé, la balance revient à sa position d'équilibre, et, au moment où elle l'atteint, un marteau articulé sur l'aiguille du fléau tombe sur un timbre. L'observateur, ainsi averti, lit sur un chronomètre à secondes le temps qui a été nécessaire pour brûler ces 10^{gr} d'huile. Il y a avantage, pour la rapidité des observations, à procéder d'une manière continue, à ajouter 20^{gr} à côté de la lampe, après que 10^{gr} ont été dépensés, puis 30^{gr}, etc., et à noter les temps des déclanchements successifs. La hauteur de la mèche et du verre étant convenablement réglée, on attend une demi-heure pour que la lampe prenne le régime normal; les observations étant faites à partir de ce moment, on pourra calculer les coefficients de réduction à la consommation normale, en se fondant sur la loi de proportionnalité indiquée.

La durée de combustion de 10^{gr} ayant été trouvée, par exemple, de $13^{m},33$, au lieu de $14^{m},28$ qui correspond à la consommation normale, l'intensité devra être réduite dans le rapport de 13,33 à 14,28. Il faudra donc ajouter au logarithme de l'intensité $\log \frac{13,33}{14,28}$. On a

$$\log 13,33 = 1,1248301,$$
$$\log 14,28 = 1,1547282,$$
$$-\log 14,28 = \bar{2},8452718.$$

Par suite on aura, pour ce que l'on peut appeler le logarithme de correction de la lampe, $\bar{1},9701019$.

Ces valeurs sont inscrites dans la dernière colonne du Tableau suivant, qui donne la marche de la lampe pour une de nos séries.

Marche de la lampe photométrique. — Le 9 février 1882 (*soir*).

(Allumée depuis une demi-heure).

POIDS brûlés.	HEURES.	DIFFÉRENCE	DURÉE de consommation.	LOG. consomm.	LOG. correction.
	h m s	m s	m s		
Départ....	3. 9.40	13, 5	13, 8	1,1166077 $\bar{2}$,8452718	$\bar{1}$,9618795
10gr.....	22.45	13, 5	13, 8	1,1166077 $\bar{2}$,8452718	$\bar{1}$,9618795
20.....	35.50	13,10	13,16	1,1192559 $\bar{2}$,8452718	$\bar{1}$,9645277
30.....	49. 0	13,20	13,33	1,1248301 $\bar{2}$,8452718	$\bar{1}$,9701019
40.....	4. 2.20	13,25	13,41	1,1274288 $\bar{2}$,8452718	$\bar{1}$,9727006
50.....	15.45	13,25	13,41	1,1274288 $\bar{2}$,8452718	$\bar{1}$,9727006
60.....	29.10	13,35	13,58	1,1328998 $\bar{2}$,8452718	$\bar{1}$,9781716
70.....	42.45	13,35	13,58	1,1328998 $\bar{2}$,8452718	$\bar{1}$,9781716
80.....	56.20	13,50	13,84	1,1408222 $\bar{2}$,8452718	$\bar{1}$,9860940
90.....	5.10.10				

Ces Tableaux de la lampe sont dressés pour chaque série, et l'on a soin d'y ajouter, en regard des temps correspondants, les numéros d'ordre de chaque mesure, inscrits dans les Tableaux généraux.

Mais, même dans le cas où ces corrections seraient identiques pour deux séries à la même pression, on ne doit pas s'étonner de voir les mesures photométriques différer notablement par suite des déplacements que la lampe a pu

subir dans l'intervalle. Comme ce fait semblerait de nature à jeter quelque doute sur la valeur comparative des mesures, quelques explications deviennent nécessaires.

Les déplacements de la lampe photométrique ont pour effet de faire observer des régions inégalement éclairantes de la flamme : de là des valeurs différentes obtenues pour les deux séries. Pour éviter ces variations, on pourrait, il est vrai, diffuser la lumière totale, en dépolissant une face du nicol polariseur, ou mieux en plaçant en avant une lame amidonnée, comme pour le photomètre de Foucault. Mais ces précautions nous ont paru plus gênantes qu'utiles : en effet, la lumière de la lampe modérateur ne fournit que des radiations violettes d'une intensité assez faible, et, si l'on vient à diffuser cette lumière, cette région du spectre devient beaucoup trop faible pour que l'on puisse faire des mesures sur la raie violette de l'hydrogène. D'ailleurs, on n'a pas à se préoccuper d'obtenir une lumière de comparaison identique à elle-même à des jours différents; il suffit que, pour une même série, la lunette du polariseur vise constamment la même région de la flamme. Or, la distance étant convenablement réglée, le plateau qui supporte la lampe vient reposer, par deux prolongements cylindriques, sur deux butoirs creux, qui empêchent toute oscillation et maintiennent la lampe dans une position fixe, tant qu'on ne déplace pas la balance photométrique. Un peu avant que 10^{gr} aient été brûlés, la lampe se relève avec son support, le fléau qui était incliné du côté de la lampe redevenant peu à peu horizontal. Il en résulte que, si l'observateur fait une mesure à cet instant, il s'aperçoit que l'intensité de la lampe faiblit très rapidement et devient presque nulle, le nicol ne visant plus alors sur la flamme, mais sur la mèche : on sait ainsi le moment où l'observation doit s'arrêter. Une fois le déclenchement du marteau opéré, et 10^{gr} ajoutés en plus, la lampe redescend, et les prolongements du support vien-

nent s'appuyer sur les butoirs; la lampe reprend aussitôt la même position que précédemment, et le nicol vise de nouveau vers la même région de la flamme. On peut, du reste, s'assurer aisément que les observations restent comparables; car, en opérant dans les mêmes conditions de décharge au début et à la fin d'une série, on trouve pour l'intensité les mêmes nombres, en tenant compte de la correction de consommation.

Tableaux des mesures. — Comme nous l'avons déjà répété, il ne s'agit ici ni d'obtenir les valeurs absolues des intensités, ni de comparer entre elles les intensités de deux raies différentes. Plusieurs causes s'opposent à de telles évaluations : les intensités sont diminuées par les réflexions aux faces d'entrée et de sortie des milieux réfringents; on opère sur le spectre prismatique de la lampe, dilaté dans le violet et concentré dans le rouge; l'absorption des divers milieux est inégale pour les rayons de couleur différente; de plus, on déplace le tube et la lampe de manière à obtenir une clarté convenable, et non seulement on fait varier ainsi l'intensité totale de la lumière émise par la lampe, mais encore le nicol vise sur des régions inégalement éclairantes de la flamme.

Si l'on parvenait à corriger ou à éviter ces diverses causes de variations, il resterait encore à résoudre une question d'une sérieuse difficulté. Quelle est la loi qui lie, pour les diverses longueurs d'onde, les intensités physiologiques observées aux intensités mécaniques ?

Mais il suffit de remarquer que, une fois le tube et la lampe placés à la distance voulue, leur position ne se modifie pas pour une même série, que les autres causes d'affaiblissement restent constantes, et que, par conséquent, les valeurs obtenues pour cette série, et pour une même raie, restent comparables entre elles.

Comme on compte les angles à partir de l'extinction, si, pour amener l'égalité, on a tourné le nicol d'un angle α,

l'intensité de la radiation considérée dans le spectre de la lampe aura varié proportionnellement à $\sin^2\alpha$, et pourra être représentée par $K \sin^2\alpha$, K étant un coefficient dépendant des conditions actuelles de l'appareil et de la radiation observée. Pour obtenir des valeurs un peu grandes, nous avons fixé arbitrairement à 1000 l'intensité du spectre de la lampe, lorsque les deux nicols sont parallèles. Cette intensité n'est donc pas constante dans tout le spectre, non seulement au point de vue mécanique, mais encore au point de vue des pouvoirs éclairants physiologiques : autrement dit, la valeur particulière du coefficient K serait, pour une même série, différente suivant la longueur d'onde considérée. Mais, par suite des raisons déjà exposées, en affaiblissant suffisamment les deux sources, les rotations du nicol réduiront les intensités de la lampe, pour une même couleur, proportionnellement à $1000 \sin^2\alpha$. Comme la caractéristique du log. correct. de la lampe est $\bar{1}$, en réunissant en un même terme les valeurs de la correction et de l'intensité arbitraire prise pour unité, nous avons donné partout au log. correct. la caractéristique 2.

Les mesures photométriques brutes obtenues ne donnent, par conséquent, que des valeurs proportionnelles aux intensités physiologiques que l'on obtiendrait, si l'on pouvait effectuer directement la comparaison avec un appareil exempt des défauts signalés, le coefficient de proportionnalité dépendant, pour les diverses séries, des causes d'erreur indiquées, mais demeurant constant pour une même série.

Pour obtenir les rapports des intensités d'une même raie, nous avons pris égale à 10 la valeur inconnue de l'intensité correspondant, pour la pression à laquelle on opère, à une déviation galvanométrique 150. Ces rapports sont, par suite, complètement indépendants de l'appareil de mesure. La marche des calculs à suivre est indiquée dans les Tableaux que nous reproduisons à la suite. La

première partie de ces Tableaux contient les mesures électriques, dont nous avons déjà suffisamment parlé. La seconde se rapporte aux mesures photométriques relatives aux trois raies, rouge ($\lambda = 656$), bleue ($\lambda = 486$) et violette ($\lambda = 434$). Après avoir calculé par différence, dans la colonne *Rotation*, les déplacements du nicol à partir de l'extinction, la colonne suivante, log. sin rot., reproduit les logarithmes sinus de ces angles. Dans la colonne indiquée 2 log. sin. + correct., le nombre supérieur est le double de la colonne précédente, et le nombre inférieur, le log. correct. de la lampe, se rapporte au numéro d'ordre de l'observation. La somme des deux logarithmes fournit le nombre supérieur de la colonne log I. Le nombre correspondant à ce logarithme se trouve placé dans la colonne I. Toutes les valeurs I étant obtenues pour une même raie, on construit avec soin la courbe qui lie les intensités aux déviations galvanométriques et l'on relève sur cette courbe la valeur qui correspond à une déviation 150 du galvanomètre. C'est cette valeur qui se trouve relatée entre parenthèses, à côté de la couleur de la raie observée. Ces nombres fournissent les coefficients de réduction à appliquer à chaque intensité pour ramener à la valeur 10 l'intensité correspondant à une déviation galvanométrique 150. Pour cela on forme 1 — log du nombre et l'on inscrit ces quantités au-dessous du log I; la somme fournit les logarithmes de réduction, et par suite les valeurs réduites inscrites dans la dernière colonne.

Cette disposition très simple des calculs évite bien des erreurs et fait gagner beaucoup de temps. Nous reproduisons ici un certain nombre de Tableaux obtenus; nous les avons choisis de manière à espacer convenablement les pressions. Les résultats fournis par les Tableaux intermédiaires concorderaient d'ailleurs parfaitement avec ceux que nous déduirons des Tableaux ci-après. Il est facile de s'assurer que les valeurs résultant de deux séries à la même

pression, pour lesquelles les déviations galvanométriques et les intensités de la lampe sont différentes, se raccordent parfaitement entre elles, ce qui est la meilleure preuve de la précision de la méthode et de la sûreté des observations.

Nous possédons des séries de mesures, depuis une pression de $6^{mm},0$ jusqu'à une pression que l'on peut évaluer à moins de $0^{mm},001$ (la jauge n'indiquait plus alors de différence de niveau); cependant nous ne rapportons ici que des Tableaux relatifs à des pressions comprises entre 2^{mm} et $0^{mm},200$. On sait, en effet, que pour les valeurs non comprises entre ces limites, il se produit, dans le gaz illuminé, des phénomènes de sensibilité, caractéristiques d'une perturbation dans le mode de décharge; et les courbes d'intensité correspondant à ces pressions extrêmes, quoique suivant la marche générale, présentent des irrégularités assez grandes pour qu'on ait dû les rejeter.

Mesures du 28 avril 1883 (soir). Pression de $0^{mm},275$.

Pression à la jauge $= 0^{mm},275 = 366^{dyn.cq},5888$. Distance explosive constante $= 1^{mm},01$. Différence de potentiel $= 3140^{volts}$.
Zéro du nicol $= 14°30'$. Zéro du galvanomètre $= 220$.

	Rhéostat.	Galvanomètre.	Déviation.	10^{-6} ampères.
	ohms			
I	2,89	220 / 143	77	58
II	2,36	220 / 120	100	76
III	2,00	220 / 105	115	87,5
IV	1,82	220 / 96	124	94,5
V	1,47	220 / 67	153	117
VI	0,93	220 / 37	183	140

Raie rouge (150-24).

	Lectures.	Rotation.	Log sin rot.	2 log sin + correct.	Log I.	I.	Log réd.	Réduction.
I	21.06 / 14.30	6.36	$\bar{1},0604604$	$\bar{2},1209208$ / $2,9618795$	$1,0828003$ / $\bar{1},6197888$	12,10	0,7025891	5,04
II	21.51 / 14.30	7.21	$\bar{1},1069729$	$\bar{2},2139458$ / $2,9477055$	$1,1616513$ / $\bar{1},6197888$	14,51	0,7814401	6,04
III	22.21 / 14.30	7.51	$\bar{1},1353875$	$\bar{2},2707750$ / $2,9534985$	$1,2242735$ / $\bar{1},6197888$	16,76	0,8440623	6,98
IV	22.39 / 14.30	8. 9	$\bar{1},1515694$	$\bar{2},3031388$ / $2,9534985$	$1,2566373$ / $\bar{1},6197888$	18,05	0,8764261	7,52

Raie bleue (150-102).

I	30.29 14.30	15.59	$\bar{1}$,4398973	$\bar{2}$,8797946 2,9618795	1,8416741 $\bar{2}$,9913998	69,45	0,8330739	6,88
II	31.21 14.30	16.51	$\bar{1}$,4621989	$\bar{2}$,9243978 2,9477055	1,8721033 $\bar{2}$,9913998	74,49	0,8635031	7,30
III	32.00 14.30	17.30	$\bar{1}$,4781418	$\bar{2}$,9562836 2,9534985	1,9097821 $\bar{2}$,9913998	81,24	0,9011819	7,96
IV	32.30 14.20	18. 0	$\bar{1}$,4899824	$\bar{2}$,9799648 2,9534985	1,9334633 $\bar{2}$,9913998	85,79	0,9248631	8,41
V	34.29 14.30	19.59	$\bar{1}$,5337044	$\bar{1}$,0674088 2,9477055	2,0151143 $\bar{2}$,9913998	103,55	1,0065141	10,15
VI	37.21 14.30	22.51	$\bar{1}$,5891897	$\bar{1}$,1783794 2,9477055	2,1260849 $\bar{2}$,9913998	133,69	1,1174847	13,10

Raie violette (150-250,5).

I	37.18 14.30	22.48	$\bar{1}$,5882892	$\bar{1}$,1765784 2,9618795	2,1384579 $\bar{2}$,5934598	137,55	0,7319177	5,39
II	39.33 14.30	25. 3	$\bar{1}$,6267601	$\bar{1}$,2535202 2,9477055	2,2012257 $\bar{2}$,5934598	158,93	0,7946855	6,23
III	41.51 14.30	27.21	$\bar{1}$,6622145	$\bar{1}$,3244290 2,9534985	2,2779275 $\bar{2}$,5934598	189,64	0,8713873	7,43
IV	43.00 14.30	28.30	$\bar{1}$,6786629	$\bar{1}$,3573258 2,9534985	2,3108243 $\bar{2}$,5934598	204,56	0,9042841	8,02
V	47.18 14.30	32.48	$\bar{1}$,7337654	$\bar{1}$,4675308 2,9477055	2,4152363 $\bar{2}$,5934598	260,15	1,0086961	10,20
VI	53.00 14.30	38.30	$\bar{1}$,7941496	$\bar{1}$,5882992 2,9477045	2,5360037 $\bar{2}$,5934598	343,56	1,1294635	13,47

Mesures du 7 mai 1883 (soir). Pression de $0^{mm},275$.

Pression à la jauge $= 0^{mm},275 = 366^{dyn.\,cq},5888$. Distance explosive constante $= 1^{mm},01$. Différence de potentiel $= 3140^{vol\,s}$.
Zéro du nicol $= 15°27'$. Zéro du galvanomètre $= 220$.

	Rhéostat.	Galvanomètre.	Déviation.	10^{-6} ampères.
	ohms			
I	3,42	220 / 142	78	59
II	2,71	220 / 111	109	73
III	2,00	220 / 74	146	111,5
IV	1,65	220 / 63	157	119,5
V	1,29	220 / 45	175	134
VI	0,93	220 / 10	210	160

Raie rouge (150-17).

	Lectures.	Rotation.	Log sin rot.	2 log sin + correct.	Log I.	I.	Log réd.	Réduction.
I	20.59 / 15.27	5.32	$\bar{2},9841889$	$\bar{3},9683778$ / $2,9645277$	$0,9329055$ / $\bar{1},7695511$	8,56	0,7024566	5,04
II	21.21 / 15.27	5.54	$\bar{1},0119616$	$\bar{2},0239232$ / $2,9645277$	$0,9884509$ / $\bar{1},7695511$	9,73	0,7580020	5,72
III	23.06 / 15.27	7.39	$\bar{1},1242477$	$\bar{2},2484954$ / $2,9618795$	$1,2103749$ / $\bar{1},7695511$	16,23	0,9799260	9,54
IV	23.36 / 15.27	8. 9	$\bar{1},1515694$	$\bar{2},3031388$ / $2,9618795$	$1,2650183$ / $\bar{1},7695511$	18,40	1,0345694	10,82

Raie bleue (150-90).

I	30.24 15.27	14.57	$\bar{1}$,4115793	$\bar{2}$,8231586 2,9645277	1,7876863 $\bar{1}$,0457575	61,33	0,8334438	6,81
II	30.36 15.27	15. 9	$\bar{1}$,4172174	$\bar{2}$,8344348 2,9645277	1,7989625 $\bar{1}$,0457575	62,94	0,8447200	6,99
III	33.36 15.27	18. 9	$\bar{1}$,4934661	$\bar{2}$,9869332 2,9618795	1,9488117 $\bar{1}$,0457575	88,88	0,9945692	9,87
IV	34.12 15.27	18.45	$\bar{1}$,5070992	$\bar{1}$,0141984 2,9618795	1,9760779 $\bar{1}$,0457575	94,64	1,0218354	10,51
V	36.03 15.27	20.36	$\bar{1}$,5463472	$\bar{1}$,0926944 2,9477055	2,0403999 $\bar{1}$,0457575	109,75	1,0861574	12,19
VI	39 39 15.27	24.12	$\bar{1}$,6127023	$\bar{1}$,2254046 2,9477055	2,1731101 $\bar{1}$,0457575	148,97	1,2188676	16,55

Raie violette (150-249).

I	38.09 15.27	22.42	$\bar{1}$,5864816	$\bar{1}$,1729632 2,9645277	2,1374909 $\bar{2}$,6038007	137,24	0,7412916	5,51
II	39.33 15.27	24. 6	$\bar{1}$,6110118	$\bar{1}$,2220236 2,9645277	2,1865513 $\bar{2}$,6038007	153,65	0,7903520	6,17
III	46.09 15.27	30.42	$\bar{1}$,7080323	$\bar{1}$,4160646 2,9618795	2,3779441 $\bar{2}$,6038007	238,75	0,9817448	9,58
IV	48.09 15.27	32.42	$\bar{1}$,7325870	$\bar{1}$,4651740 2,9618795	2,4270535 $\bar{2}$,6038007	267,33	1,0308542	10,73
V	51.38 15.27	36.11	$\bar{1}$,7711249	$\bar{1}$,5422498 2,9477055	2,4899553 $\bar{2}$,6038007	309,00	1,0937560	12,41
VI	59.57 15.27	44.30	$\bar{1}$,8456618	$\bar{1}$,6913236 2,9477055	2,6390291 $\bar{2}$,6038007	435,54	1,2428298	17,49

Mesures du 6 juin 1883 (soir). Pression de $0^{mm},560$.

Pression à la jauge $= 0^{mm},560 = 746^{dyn.\,cq},5082$. Distance explosive constante $= 0^{mm},75$. Différence de potentiel $= 2700^{volts}$
Zéro du nicol $= 31°48'$. Zéro du galvanomètre $= 320$.

	Rhéostat.	Galvanomètre.	Déviation.	10^{-6} ampères.
	ohms			
I	4,14	320 / 243	77	58
II	3,60	320 / 220	100	76
III	3,07	320 / 210	110	83,5
IV	2,54	320 / 133	187	143
V	2,00	320 / 50	270	206,5

Raie rouge (150-185).

	Lectures.	Rotation.	Log sin rot.	2 log sin + correct.	Log I.	I.	Log réd.	Réduction.
I	51.48 / 31.48	20. 0	$\bar{1},5340517$	$\bar{1},0681034$ / $2,9302054$	$1,9983088$ / $\bar{2},7328283$	99,61	0,7311371	5,38
II	53.27 / 31.48	21.39	$\bar{1},5669508$	$\bar{1},1339016$ / $2,9334079$	$2,0673095$ / $\bar{2},7328283$	116,76	0,8001378	6,31
III	54.18 / 31.48	22.30	$\bar{1},5828397$	$\bar{1},1656794$ / $2,9334079$	$2,0990873$ / $\bar{2},7328283$	125,62	0,8319156	6,79

Raie bleue (150-320).

I	62.39 31.48	30.51	$\bar{1}$,7099415	$\bar{1}$,4198830 2,9302054	2,3500884 $\bar{2}$,4948500	223,91	0,8449384	6,99
I	63.45 31.48	31.57	$\bar{1}$,7236026	$\bar{1}$,4472052 2,9334079	1,3806131 $\bar{2}$,4948500	240,22	0,8754631	7,50
III	64.39 31.48	32.51	$\bar{1}$,7343529	$\bar{1}$,4687058 2,9334079	2,4021137 $\bar{2}$,4948500	252,41	0,8969637	7,88
IV	76.57 31.48	45. 9	$\bar{1}$,8506190	$\bar{1}$,7012380 2,9244530	2,6256910 $\bar{2}$,4948500	422,37	1,1205410	13,19
V	104.30 31.48	72.42	$\bar{1}$,9798946	$\bar{1}$,9597892 2,9244530	2,8842422 $\bar{2}$,4948500	766,00	1,3790922	23,93

Raie violette (150-173).

I	52.36 31.48	20.48	$\bar{1}$,5303592	$\bar{1}$,1007184 2,9302054	2,0309238 $\bar{2}$,7619539	107,38	0,7928777	6,20
II	54.03 31.48	22.15	$\bar{1}$,5782364	$\bar{1}$,1564728 2,9334079	2,0898807 $\bar{2}$,7619539	123,00	0,8518346	7,10
III	54.51 31.48	23. 3	$\bar{1}$,5927698	$\bar{1}$,1855396 2,9334069	2,1189475 $\bar{2}$,7619539	131,50	0,8809014	7,60
IV	63.12 31.48	31.24	$\bar{1}$,7168458	$\bar{1}$,4336916 2,9244530	2,3581446 $\bar{2}$,7619539	228,11	1,1200985	13,18
V	78.00 31.48	46.12	$\bar{1}$,8583929	$\bar{1}$,7167858 2,9244530	2,6412388 $\bar{2}$,7619539	437,76	1,4031927	25,30

Mesures du 2 juin 1883 (soir). Pression de $0^{mm},700$.

Pression à la jauge $= 0^{mm},700 = 933^{dyn.\,cq},1354$. Distance explosive constante $= 0^{mm},64$. Différence de potentiel $= 2500^{volts}$.
Zéro du nicol $= 29°45'$. Zéro du galvanomètre $= 320$.

	Rhéostat.	Galvanomètre.	Déviation.	10^{-6} ampères.
	ohms			
I	3,42	320 / 190	130	99
II	2,89	320 / 160	160	122
III	2,36	320 / 107	213	163
IV	2,00	320 / 25	295	226

Raie rouge (150-69).

	Lectures.	Rotation.	Log sin rot.	2 log sin + correct.	Log I.	I.	Log réd.	Réduction.
	44.32 / 29.45	14.47	$\bar{1},4068203$	$\bar{2},8136406$ / $2,9449524$	$1,7585930$ / $\bar{1},1611509$	57,35	0,9197439	8,31
II	47.06 / 29.45	17.21	$\bar{1},4745192$	$\bar{2},9490384$ / $2,9362349$	$1,8852733$ / $\bar{1},1611509$	76,78	1,0464242	11,12

Raie bleue (150-267).

I	61.03 / 29.45	31.18	$\bar{1}$,7156015	$\bar{1}$,4312030 / 2,9449524	2,3761554 / $\bar{2}$,5734847	237,77	0,9496441	8,90
II	64.42 / 29.45	34.57	$\bar{1}$,7580495	$\bar{1}$,5160990 / 2,9362349	2,4523339 / $\bar{2}$,5734887	283,36	1,0258226	10,61
III	76.06 / 29.45	44.21	$\bar{1}$,8445018	$\bar{1}$,6890036 / 2,9362349	2,6252385 / $\bar{2}$,5734887	421,93	1,1987272	15,80
IV	94.00 / 29.45	64.15	$\bar{1}$,9545793	$\bar{1}$,9091586 / 2,9334079	2,8425665 / $\bar{2}$,5734887	695,93	1,4160552	26,06

Raie violette (150-310).

I	63.48 / 29.45	34. 3	$\bar{1}$,7481230	$\bar{1}$,4962460 / 2,9449524	2,4411984 / $\bar{2}$,5086383	276,18	0,9498367	8,90
II	67.54 / 29.45	38. 9	$\bar{1}$,7907933	$\bar{1}$,5815866 / 2,9362349	2,5178215 / $\bar{2}$,5086383	329,47	1,0264598	10,62
III	76.12 / 29.45	46.27	$\bar{1}$,8602022	$\bar{1}$,7204044 / 2,9362349	2,6566393 / $\bar{2}$,5086383	453,56	1,1652776	14,63
IV	93.57 / 29.45	64.12	$\bar{1}$,9543963	$\bar{1}$,9087926 / 2,9334079	2,8422005 / $\bar{2}$,5086383	695,35	1,3508388	22,43

Mesures du 8 juin 1883 (soir). Pression de $0^{mm},700$.

Pression à la jauge $= 0^{mm},700 = 933^{dyn.\,cq},1354$. Distance explosive constante $= 0^{mm},64$. Différence de potentiel $= 2500^{volts}$.
Zéro du nicol $= 30°24'$. Zéro du galvanomètre $= 320$.

	Rhéostat.	Galvanomètre.	Déviation.	10^{-6} ampères.
	ohms			
I	4,14	320 / 199	121	92
II	3,07	320 / 135	185	141
III	2,54	320 / 37	283	216
IV	1,36	320 / 12	332	254

Raie rouge (150-41,5).

	Lectures.	Rotation	Log sin rot.	2 log sin + correct.	Log I.	I.	Log réd.	Réduction.
I	41.33 / 30.24	11. 9	$\bar{1},2864076$	$\bar{2},5728152$ / $2,9211836$	$1,4939988$ / $\bar{1},3872161$	31,18	0,8812149	7,60
II	45.39 / 30.24	15.15	$\bar{1},4200073$	$\bar{2},8400146$ / $2,9182565$	$2,7582711$ / $\bar{1},3872161$	57,31	1,1454872	13,98
	52.39	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Raie bleue (150-147,5).

I	53.51 30.24	22.57	$\bar{1}$,5909841	$\bar{1}$,1819682 2,9211836	2,1031518 $\bar{2}$,8312080	126,81	0,9343598	8,59
II	58.48 30.24	28.24	$\bar{1}$,6772640	$\bar{1}$,3545280 2,9182565	2,2727845 $\bar{2}$,8312080	187,40	1,1039925	12,70
III	71.36 30.24	41.12	$\bar{1}$,8186807	$\bar{1}$,6373614 2,9153097	2,5326711 $\bar{2}$,8312080	357,00	1,3838791	24,20
IV	77.45 30.24	47.21	$\bar{1}$,8665863	$\bar{1}$,7331726 2,9153097	2,6484823 $\bar{2}$,8312080	445,13	1,4796903	30,18

Raie violette (150-134).

I	51.57 30.24	21.33	$\bar{1}$,5650363	$\bar{1}$,1300726 2,9211836	2,0512562 $\bar{2}$,8728952	112,52	0,9241514	8,39
II	57.10 30.24	26.46	$\bar{1}$,6535581	$\bar{1}$,3071162 2,9182565	2,2253727 $\bar{2}$,8728952	168,03	1,0982679	12,54
III	66.15 30.24	35.51	$\bar{1}$,7676494	$\bar{1}$,5352988 2,9153097	2,4506085 $\bar{2}$,8728952	282,23	1,3235037	21,06
IV	71.30 30.24	41.16	$\bar{1}$,8192573	$\bar{1}$,6385146 2,9153097	2,5538243 $\bar{2}$,8728952	357,95	1,4267195	26,71

Mesures du 5 juin 1883 (soir). Pression de $1^{mm},152$.

Pression à la jauge $= 1,152 = 1535^{dyn.\,cq},674$. Distance explosive constante $= 0^{mm},81$. Différence de potentiel $= 2820^{volts}$.
Zéro du nicol $= 30°25'$. Zéro du galvanomètre $= 320$.

	Rhéostat.	Galvanomètre.	Déviation.	10^{-6} ampères.
	ohms			
I	4,14	320 / 220	100	76,5
II	3,60	320 / 182	138	102
III	3,07	320 / 150	170	130
IV	2,54	320 / 65	255	195
V	2,18	320 / 10	330	253

Raie rouge (150-59).

	Lectures.	Rotation.	Log sin rot.	2 log sin + correct.	Log I.	I.	Log réd.	Réduction.
I	43. 3 / 30.24	12.39	$\bar{1},3404338$	$\bar{2},6808676$ / $2,9334079$	$1,6142755$ / $\bar{1},2291480$	41,14	0,8434235	6,97
II	44.48 / 30.24	14.24	$\bar{1},3956581$	$\bar{2},7913162$ / $2,9334079$	$1,7247241$ / $\bar{1},2291480$	53,05	0,9538721	8,99
III	47. 0 / 30.24	16.36	$\bar{1},4558926$	$\bar{2},9117852$ / $2,9273387$	$1,8391239$ / $\bar{1},2291480$	69,04	1,0682719	11,70
IV	[illegible]	24.9	[illegible]	[illegible]	[illegible]	118,95	1,3044946	20,16

Raie bleue (150-255).

I	59.24 30.24	29. 0	$\bar{1}$,6855712	$\bar{1}$,3711424 2,9334079	2,3045503 $\bar{2}$,5934598	201,63	0,8980101	7,90
II	62.09 30.24	31.45	$\bar{1}$,7211623	$\bar{1}$,4423246 2,9334079	2,3757325 $\bar{2}$,5934598	237,54	0,9691923	9,31
III	65.48 30.24	35.24	$\bar{1}$,7628894	$\bar{1}$,5257788 2,9273387	2,4531175 $\bar{2}$,5934598	283,87	1,0465773	11,13
IV	80.42 30.24	50.18	$\bar{1}$,8861519	$\bar{1}$,7723038 2,9244590	2,6967568 $\bar{2}$,5934598	497,46	1,2902166	19,58
V	96.42 30.24	66.18	$\bar{1}$,9617355	$\bar{1}$,9234710 2,9244530	2,8479240 $\bar{2}$,5934598	704,57	1,4413838	27,63

Raie violette (150-291).

I	61.30 30.24	31. 6	$\bar{1}$,7130983	$\bar{1}$,4261966 2,9334079	2,3596045 $\bar{2}$,5361070	228,88	0,8957115	7,86
II	64.21 30.24	33.57	$\bar{1}$,7469992	$\bar{1}$,4939984 2,9334079	2,4274063 $\bar{2}$,5361070	267,55	0,9635133	9,19
III	68. 3 30.24	37.39	$\bar{1}$,7859249	$\bar{1}$,5718498 2,9273387	2,4991885 $\bar{2}$,5361070	315,63	1,0352955	10,84
IV	79. 6 30.24	48.42	$\bar{1}$,8757927	$\bar{1}$,7515854 2,9244530	2,6760384 $\bar{2}$,5361070	474,28	1,2121454	16,29
V	94.21 30.24	63.57	$\bar{1}$,9534751	$\bar{1}$,9069502 2,9244530	2,8314032 $\bar{2}$,5361070	678,27	1,3675102	23,30

Mesures du 30 mai 1883 (soir). Pression de $1^{mm},860$.

Pression à la jauge $= 1^{mm},860 = 2479^{dyn.\,cq},4738$. Distance explosive constante $= 1^{mm},23$. Différence de potentiel $= 3460^{volts}$.
Zéro du nicol $= 22°\,0'$. Zéro du galvanomètre $= 320$.

	Rhéostat.	Galvanomètre.	Déviation.	10^{-6} ampères
	ohms			
I	3,15	320 / 243	77	59
II	2,36	320 / 201	119	91
III	1,65	320 / 155	165	126
IV	1,11	320 / 128	192	147

Raie rouge (150·13,3).

	Lectures.	Rotation.	Log sin rot.	2 log sin + correct.	Log I.	I.	Log réd.	Réduction.
I	28.12 / 22. 0	6.12	$\bar{1},0334212$	$\bar{2},0668424$ / $2,9449524$	$1,0117948$ / $\bar{1},8761484$	10,27	0,8879432	7,73
II	28.33 / 22. 0	6.33	$\bar{1},0571723$	$\bar{2},1143446$ / $2,9534985$	$1,0678431$ / $\bar{1},8761484$	11,69	0,9439915	8,79

Raie bleue (150-79,0).

I	37. 3 / 22. 0	15.3	$\bar{1}$,4144082	$\bar{2}$,8288164 / 2,9449524	1,7737688 / $\bar{1}$,1023729	59,39	0,8761417	7,51
II	38.12 / 22. 0	16.12	$\bar{1}$,4455904	$\bar{2}$,8911808 / 2,9534985	1,8446793 / $\bar{1}$,1023729	69,93	0,9470522	8,85
III	39.51 / 22. 0	17.51	$\bar{1}$,4864674	$\bar{2}$,9729348 / 2,9507820	1,9237168 / $\bar{1}$,1023729	83,89	1,0260897	10,62
IV	41.27 / 22. 0	19.27	$\bar{1}$,5224235	$\bar{1}$,0448470 / 2,9534985	1,9983455 / $\bar{1}$,1023729	99,62	1,1007184	12,61

Raie violette (150-132).

I	42. 9 / 22. 0	20.9	$\bar{1}$,5371629	$\bar{1}$,0743258 / 2,9449524	2,0192782 / $\bar{2}$,8794261	104,54	0,8987043	7,91
II	43.12 / 22. 0	21.12	$\bar{1}$,5583579	$\bar{1}$,1165158 / 2,9534985	2,0700143 / $\bar{2}$,8794261	117,49	0,9494404	8,90
III	45.15 / 22. 0	23.15	$\bar{1}$,5963154	$\bar{1}$,1926308 / 2,9507820	2,1434128 / $\bar{2}$,8794261	139,12	1,0228389	10,54
IV	46.25 / 22. 0	24.25	$\bar{1}$,6163382	1,2326764 / 2,9534985	2,1861749 / $\bar{2}$,8794261	153,52	1,0656010	11,63

Mesures du 9 juin 1883 (soir). Pression de $1^{mm},860$.

Pression à la jauge $= 1^{mm},860 = 2479^{dyn.\,cq},4738$. Distance explosive constante $= 1^{mm},23$. Différence de potentiel $= 3460^{volts}$.
Zéro du Nicol $= 30°24'$. Zéro du galvanomètre $= 320$.

	Rhéostat.	Galvanomètre.	Déviation.	10^{-6} ampères.
	ohms			
I	3,78	320 / 210	110	84
II	3,15	320 / 184	136	104
III	2,71	320 / 103	217	166
IV	2,18	320 / 27	293	224

Raie rouge (150-15,0).

	Lectures.	Rotation.	Log sin rot.	log sin + correct.	Log I.	I.	Log réd.	Réduction.
I	37.21 / 30.24	6.57	$\bar{1},0827966$	$\bar{2},1655932$ / $2,9421818$	$1,1077750$ / $\bar{1},8239087$	12,81	0,9316837	8,54
II	37.42 / 30.24	7.18	$\bar{1},1040246$	$\bar{2},2080492$ / $2,9421818$	$1,1502310$ / $\bar{1},8239087$	14,13	0,9741397	9,42

Raie bleue (150-76).

I	46. 9 / 30.24	15.45	$\bar{1}$,4336746	$\bar{2}$,8673492 / 2,9421818	1,8095310 / $\bar{1}$,1191864	64,49	0,9287174	8,48
II	47. 6 / 30.24	16.42	$\bar{1}$,4584271	$\bar{2}$,9168542 / 2,9421818	1,8590360 / $\bar{1}$,1191864	72,28	0,9782224	9,51
III	51.33 / 30.24	21. 9	$\bar{1}$,5572796	$\bar{1}$,1145592 / 2,9362349	2,0507941 / $\bar{1}$,1191864	112,41	1,1699805	14,79
IV	56.36 / 30.24	26.12	$\bar{1}$,6449365	$\bar{1}$,2898730 / 2,9362349	2,2261085 / $\bar{1}$,1191864	168,31	1,3452949	22,14

Raie violette (150-150).

I	53.12 / 30.24	22 48	$\bar{1}$,5882892	$\bar{1}$,1765784 / 2,9421818	2,1187602 / $\bar{2}$,8239087	131,45	0,9426689	8,76
II	54.12 / 30.24	23.48	$\bar{1}$,6058923	$\bar{1}$,2117846 / 2,9421818	2,1539664 / $\bar{2}$,8239087	142,55	0,9778751	9,50
III	58.18 / 30.24	27.54	$\bar{1}$,6701807	$\bar{1}$,3403614 / 2,9362349	2,2765963 / $\bar{2}$,8239087	189,05	1,1005050	12,60
IV	62.36 / 30.24	32.12	$\bar{1}$,7266264	$\bar{1}$,4532528 / 2,9362349	2,3894877 / $\bar{2}$,8239087	245,18	1,2133964	16,34

Fig. 7.

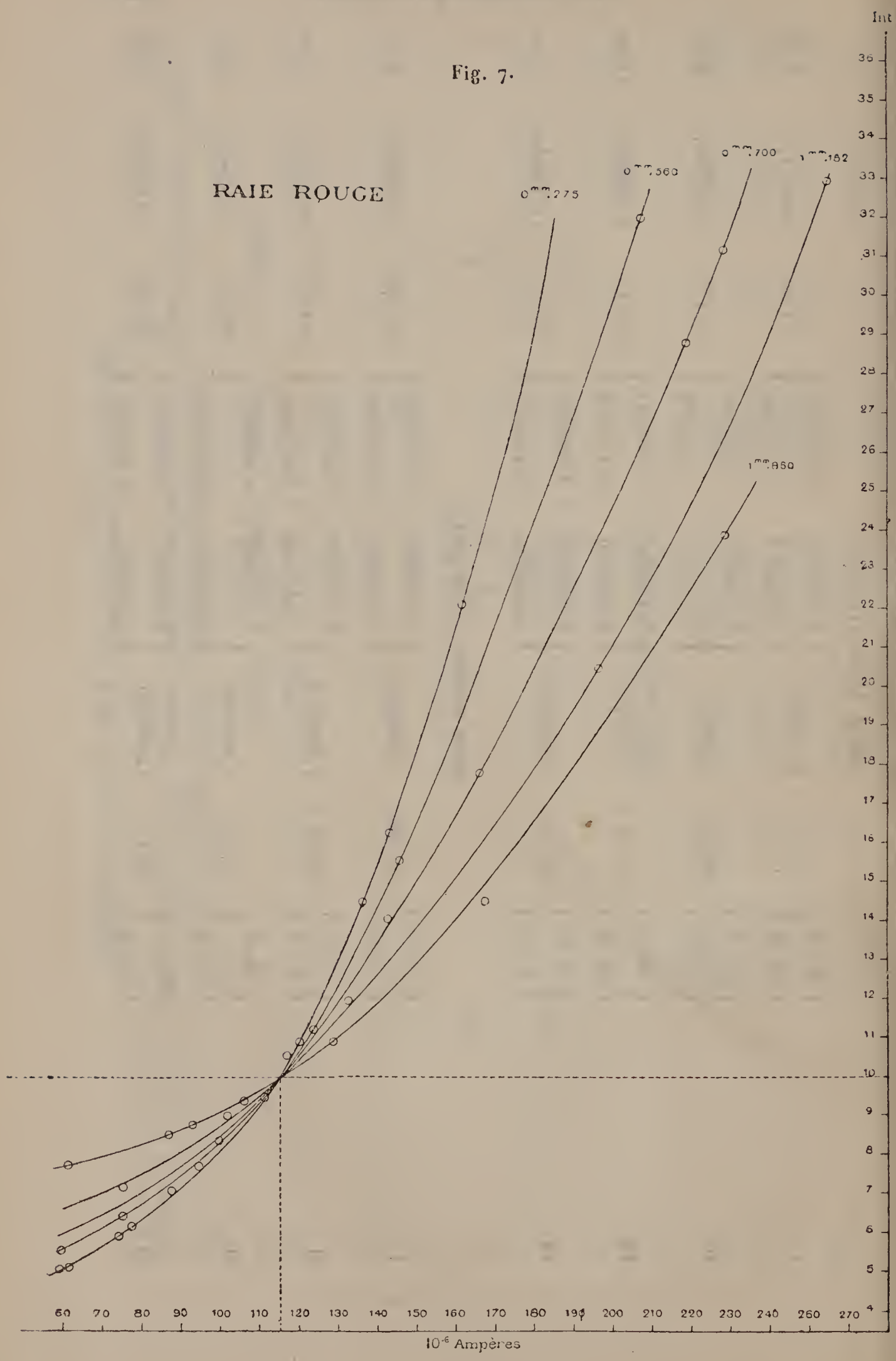

RAIE ROUGE
0mm.275
0mm.560
0mm.700
1mm.182
1mm.850
Int
36
35
34
33
32
31
30
29
28
27
26
25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 260 270
10-6 Ampères

Fig. 8.

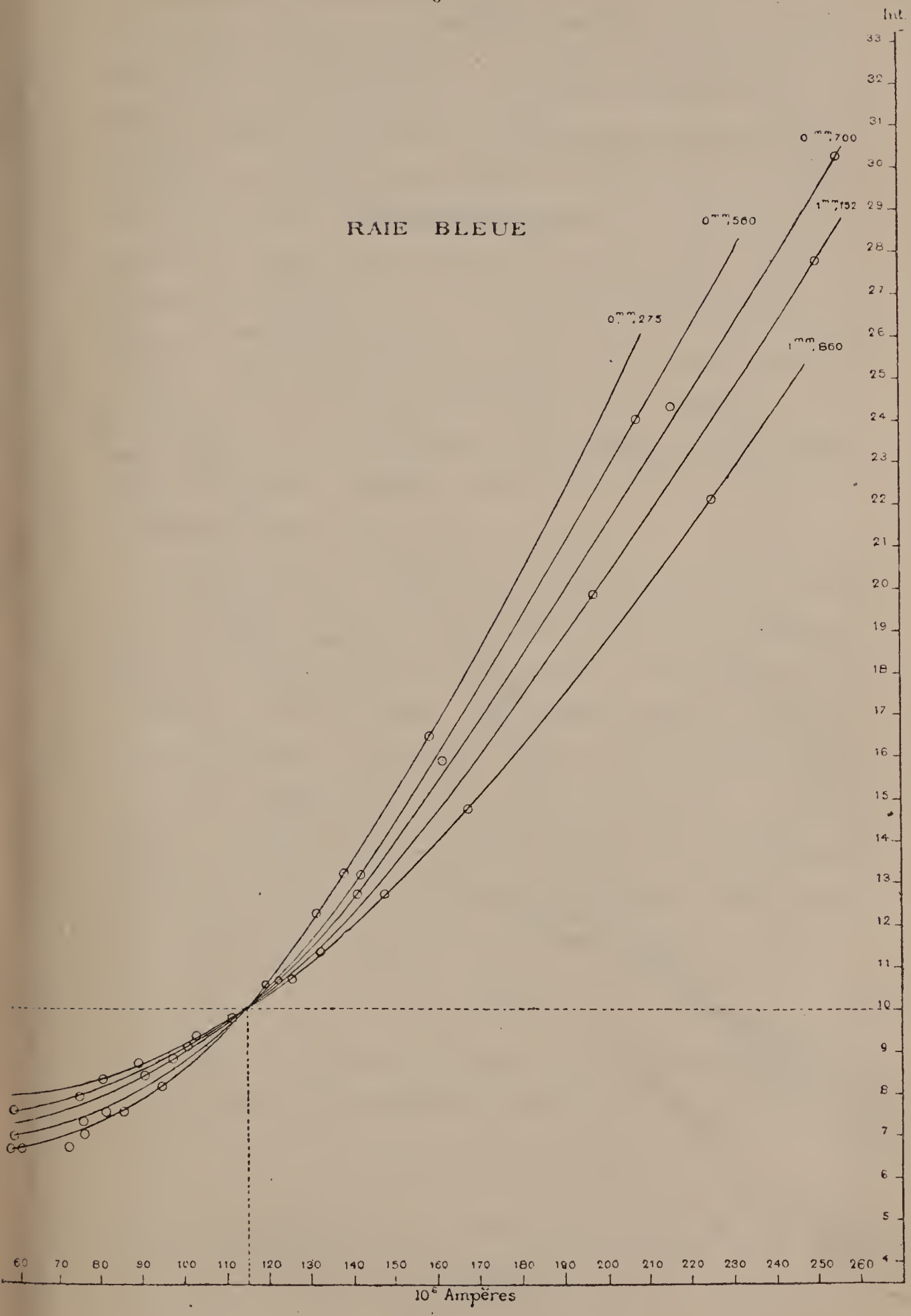
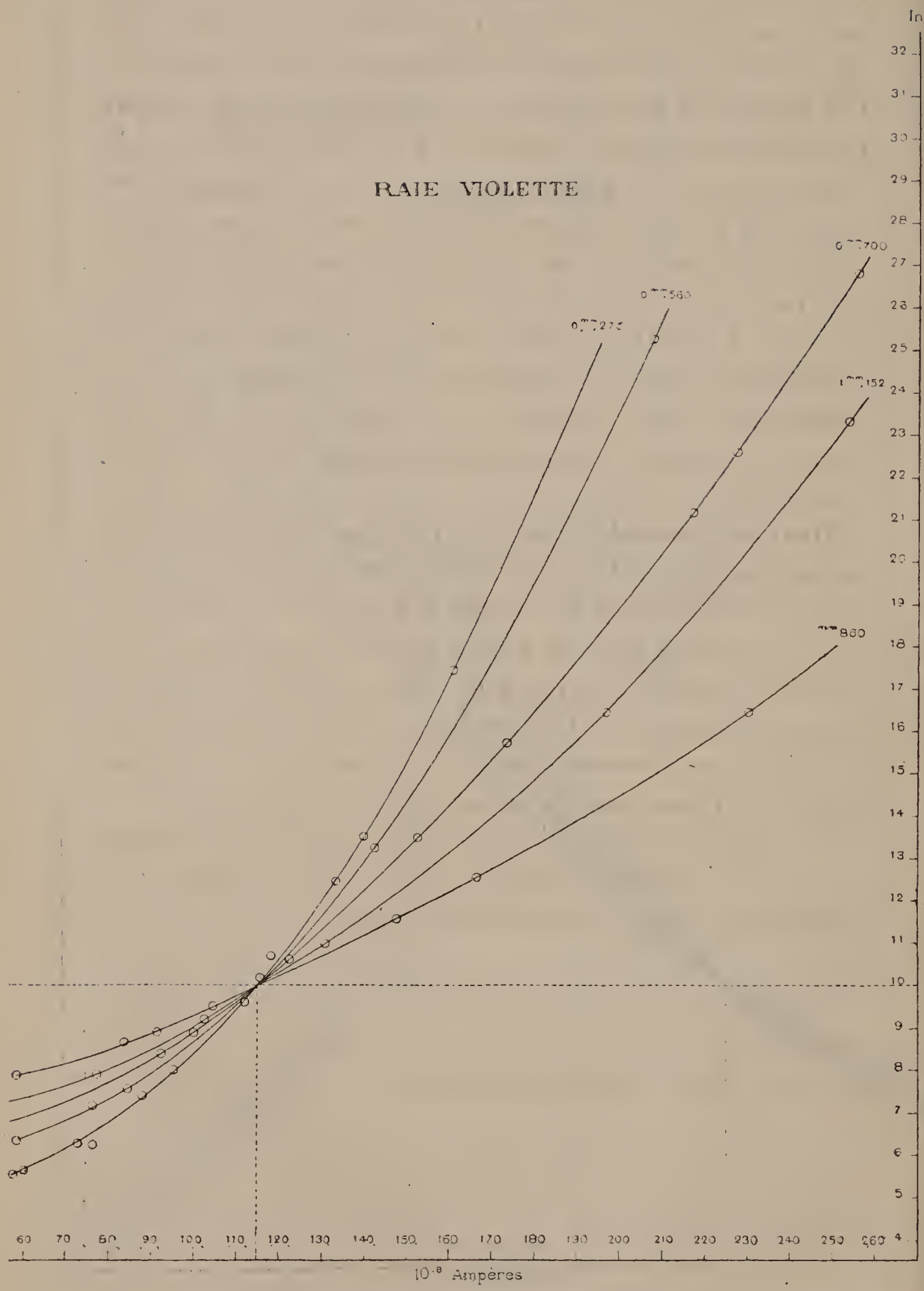

RAIE BLEUE
Int.
0mm,700
1mm,152
0mm,560
0mm,275
1mm,860
10⁶ Ampères

Fig. 9.


RAIE VIOLETTE
Int.
32
31
30
29
28
27
26
25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260
10⁻⁸ Ampères

Discussion des courbes. Loi des intensités relatives. — Les résultats obtenus pour les intensités relatives d'une même raie ont été traduits sous forme de courbes. Les *fig.* 7, 8 et 9 reproduisent les courbes ainsi trouvées. — Ces figures ont été obtenues par décalque de celles qui ont été tracées sur papier quadrillé. Les ordonnées font connaître l'intensité lumineuse relative, et les abscisses l'intensité du courant en ampères. Pour une même courbe, l'intensité lumineuse est fonction de l'intensité seule du courant, le potentiel restant constant pour une pression donnée. Toutes les courbes passent par le point dont les coordonnées sont 10 d'intensité et 115^{-6} ampères (correspondant à une déviation 150), puisque nous avons adopté ces valeurs comme unités, auxquelles on rapporte les diverses intensités.

Dans leur ensemble général, la forme de ces courbes est caractéristique : elles sont évidemment asymptotes à l'axe des x, du moins dans les limites des expériences, puisque, pour une valeur finie de x assez petite, l'intensité devient si faible qu'elle n'a plus une valeur capable d'impressionner la rétine. — Les courbes se relèvent ensuite, plus ou moins rapidement, sans être asymptotes à aucune droite. — Guidé par la forme de ces courbes et par la théorie de l'émission des corps incandescents, nous avons été conduit à essayer, pour la représentation de ces courbes, une formule exponentielle. L'équation

$$y = \mathrm{K}\, a^{(x-p)}$$

nous a paru satisfaire pleinement aux valeurs observées. Comme, avec les constantes adoptées, on doit avoir

$$y = 10 \quad \text{pour} \quad x = 115,$$

l'équation générale des courbes figurées sera de la forme

$$y = 10\, a^{(x-115)},$$

la valeur de la base a de l'exponentielle étant variable avec la pression et la raie observée.

Cette équation s'accorde bien avec les résultats de nos expériences, comme on le voit d'après le Tableau suivant, relatif à la raie violette, à la pression de $1^{mm},152$, pour lequel la base a été calculée à l'aide de toutes les observations.

Pression $1^{mm},152$. — *Raie violette*.

$$\log a = 0,0026520, \qquad a = 1,0061.$$

10^{-6} ampères.	Intensités observées.	Intensités calculées.	Différences.
76,5	7,86	7,92	+0,06
102	9,19	9,23	+0,04
130	10,84	10,98	+0,14
195	16,29	16,29	0,00
253	23,30	23,23	−0,07

Les différences sont, comme on le voit, de l'ordre des erreurs d'observation, et l'on est autorisé à admettre la loi suivante de variation :

Pour une pression déterminée et pour une même raie de l'hydrogène, l'intensité du courant variant en progression arithmétique, l'intensité lumineuse relative varie en progression géométrique.

Nous donnons ci-après les Tableaux, résumés des mesures, en y ajoutant les valeurs de la base qui correspondent à chaque colonne. Ces nombres ont été calculés à l'aide de deux observations seulement, prises parmi celles qui, d'après les courbes, ont paru les plus exactes. Nous donnons d'ailleurs ces nombres plutôt pour fixer l'ordre de grandeur que comme devant servir de valeurs définitives.

Pression de $0^{mm},275$.

10^{-6} ampères.	Raies rouge.	Raies bleue.	Raies violette.
58	5,04	6,88	5,39
59	5,04	6,81	5,51
73	5,72	6,99	6,17
76	6,04	7,30	6,23
87,5	6,98	7,96	7,43
94,5	7,52	8,41	8,02
111,5	9,54	9,87	9,58
117	10,48	10,15	10,20
119,5	10,82	10,51	10,73
134	14,35	12,19	12,41
140	16,09	13,10	13,47
160	22,17	16,55	17,49
	$\log a = 0,0076858$	$\log a = 0,0048637$	$\log a = 0,0049345$
	$a = 1,0180$	$a = 1,0113$	$a = 1,0114$

Pression de $0^{mm},560$.

10^{-6} ampères.	Raies rouge.	Raies bleue.	Raies violette.
58	5,38	6,99	6,20
76	6,31	7,50	7,10
83,5	6,79	7,88	7,60
143	15,39	13,19	13,18
206,5	31,80	23,93	25,30
	$\log a = 0,0066870$	$\log a = 0,0042944$	$\log a = 0,0042826$
	$a = 1,10155$	$a = 1,0100$	$a = 1,0100$

Pression de $0^{mm},700$.

10^{-6} ampères.	Raies rouge.	Raies bleue.	Raies violette.
92	7,60	8,59	8,39
99	8,31	8,90	8,90
122	11,12	10,61	10,62
141	13,98	12,70	12,54
163	17,48	15,80	14,63
216	28,78	24,20	21,06
226	31,19	26,06	22,43
254	37,46	30,18	26,71
	$\log a = 0,0045455$	$\log a = 0,0038007$	$\log a = 0,0032030$
	$a = 1,0105$	$a = 1,0088$	$a = 1,0074$

Pression de $1^{mm},152$.

10^{-6} ampères.	Raies rouge.	Raies bleue.	Raies violette.
76,5	6,97	7,90	7,86
102	8,99	9,31	9,19
130	11,70	11,13	10,84
195	20,16	19,58	16,29
253	32,63	27,63	23,30
	$\log a = 0,0037225$	$\log a = 0,0031984$	$\log a = 0,0026520$
	$a = 1,0086$	$a = 1,0074$	$a = 1,0061$

Pression de $1^{mm},860$.

10^{-6} ampères.	Raies rouge.	Raies bleue.	Raies violette.
59	7,73	7,51	7,91
84	8,54	8,48	8,76
91	8,79	8,85	8,90
104	9,42	9,51	9,50
126	10,69	10,62	10,54
147	12,61	12,61	11,63
166	14,40	14,79	12,60
224	23,67	22,14	16,34
	$\log a = 0,0034332$	$\log a = 0,0031678$	$\log a = 0,0019577$
	$a = 1,0079$	$a = 1,0073$	$a = 1,0045$

Variation des intensités relatives d'une même raie à diverses pressions. — Puisque les intensités relatives suivent une loi exponentielle, les courbes d'intensité absolue seront aussi représentées par des exponentielles; car il suffit, pour les construire, de multiplier les valeurs obtenues par des coefficients dépendant des conditions expérimentales. Quelles que soient les difficultés pratiques que l'on puisse trouver à la détermination de ces coefficients, déjà la question est de beaucoup simplifiée; puisque, en se bornant à l'une des raies, il suffit d'obtenir, pour une pression connue, une seule valeur absolue. En déterminant, par exemple, l'intensité correspondant à un courant de 115^{-6} ampères, pour les différentes pressions que nous avons étudiées, les rapports que nous venons de donner

permettront de calculer les valeurs relatives à un autre courant.

Pour pouvoir interpoler entre les pressions, du reste assez voisines, que nous avons utilisées, il faudrait déterminer comment varient les bases a de l'exponentielle avec la couleur et la pression. Le sens de ces variations est indiqué par l'examen des courbes tracées et par le Tableau suivant :

	Raies		
Pressions.	rouge.	bleue.	violette.
mm			
1,860	1,0079	1,0073	1,0045
1,152	1,0086	1,0074	1,0061
0,700	1,0105	1,0088	1,0074
0,560	1,0155	1,0100	1,0100
0,275	1,0180	1,0113	1,0114

Les limites les plus étendues de variation sont celles de la raie violette; puis vient la raie rouge, et en dernier lieu la raie bleue. Lorsque l'on fait varier l'intensité du courant, les *intensités relatives* de la raie bleue ne changent donc guère avec la pression; mais il n'en est pas de même pour la raie rouge et surtout pour la raie violette.

Les courbes de la raie rouge se relèvent toutes assez rapidement dans leur ensemble et forment un faisceau assez étalé. Les courbes de la raie bleue, au contraire, sont comme condensées et réunies dans un espace assez étroit, tandis que celles de la raie violette s'étalent en un très large faisceau.

En nous bornant seulement aux simples observations spectroscopiques, nos résultats concordent avec les expériences déjà citées de MM. Fiévez et Crookes. Lockyer [1] a pu aussi obtenir un spectre de l'hydrogène ne renfermant

---

[1] LOCKYER, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVI, p. 134 et 140; 1879.

que la seule raie F, avec une étincelle très faible et sous une très faible pression. Or, laissant de côté la raie violette, dont le pouvoir éclairant reste toujours très petit, on a constamment trouvé, dans les mêmes conditions, des valeurs beaucoup plus fortes pour la raie bleue que pour la raie rouge. En superposant les courbes des raies rouges et bleues, on voit de plus que, à mesure que la pression s'abaisse et que l'intensité du courant diminue, les courbes rouges se rapprochent bien plus vite de l'axe des x que les courbes bleues. Le sens du phénomène nous paraît assez nettement indiqué, pour pouvoir affirmer que, sous une pression assez faible et pour une faible intensité de courant, la raie rouge aura une intensité lumineuse trop faible pour affecter la rétine, tandis que la raie bleue conservera une intensité encore perceptible. C'est là le sens des expériences faites par les savants cités plus haut, dans lesquelles il ne s'agit nullement de comparer les éclats de deux raies différentes, mais seulement d'établir quelle est l'impression qui résulte d'un coup d'œil jeté dans le spectroscope.

Rapport des intensités d'une même raie à diverses pressions. — Pour évaluer les intensités absolues, il suffit donc de mesurer, pour les diverses pressions, les intensités absolues des différentes raies, correspondant à une même intensité de courant. Mais on peut encore restreindre le problème, et nous tenons à exposer ici le programme d'une telle étude. La lampe et le tube restant exactement placés dans les mêmes conditions, le spectrophotomètre donnera pour une intensité connue du courant, des nombres qui, pour une même raie et pour des pressions diverses, seront entre eux comme les intensités absolues correspondantes. Quoique de pareilles mesures nécessitent des précautions délicates, le dispositif que nous avons décrit permet de les obtenir avec sûreté.

Nous avons, dans ce but, tenté quelques expériences.

Les tubes sur lesquels nous avions opéré aux pressions de $0^{mm},700$, $1^{mm},152$ et $0^{mm},560$ ayant été scellés à la lampe, nous avons disposé l'un d'eux, sur un support vertical, en regard de la fente du spectrophotomètre. Le tube étant illuminé comme à l'ordinaire, on fait une série de mesures photométriques pour des intensités diverses du courant, et l'on construit la courbe représentative des intensités lumineuses en fonction des déviations galvanométriques ; puis, enlevant ce tube, on en substitue un second, placé exactement dans les mêmes conditions, et l'on mesure l'intensité lumineuse correspondant à une déviation a du galvanomètre. Sur la courbe déjà tracée on relève l'intensité correspondant pour le premier tube à la même déviation a. On a ainsi obtenu les valeurs de comparaison suivantes pour la raie rouge et pour la raie bleue ; on n'a pas fait de mesures sur la raie violette, pour opérer plus rapidement et pour terminer les comparaisons pendant la période favorable de la lampe étalon, restée dans une situation constante pour toutes les mesures.

Déviation.	Pression.	Raies rouge.	Raies bleue.	Remarques.
	mm			
190....	1,860	26,9	129,9	Observation.
	0,700	62,0	239,0	D'après la courbe.
173....	1,152	70,1	310,0	D'après la courbe.
	0,700	97,3	386,4	Observation.
230....	0,700	228,7	707,6	Observation.
	0,560	351,9	412,0	D'après la courbe.

Ces quelques mesures sont insuffisantes pour en déduire une loi de variation ; cependant elles montrent que, dans les mêmes conditions, le rapport des intensités prises dans chaque série est, en général, plus petit que 1, et, par suite, qu'en passant d'une pression à une autre plus faible, les intensités s'accroissent. Nous avions déjà signalé ce fait

dans une Note préliminaire [1], où nous donnions les valeurs brutes obtenues sous diverses pressions, en faisant varier la longueur de la résistance additionnelle, évaluée en centimètres de fil de maillechort. Quoique les déviations galvanométriques ne restent pas constantes pour une même valeur du rhéostat, lorsque l'on change la pression, ainsi que nous l'avons vérifié, nous produisons ici, à titre de renseignement, les nombres trouvés.

TABLEAU.

	Pression.	Raies rouge.	Raies bleue.	Raies violette.
	mm			
R = 14 ...	6,5	3,6	5,5	17,2
	0,542	8,8	25,8	55,8
	0,010	12,6	39,3	110,9
R = 10 ...	6,5	6,2	7,5	18,1
	0,542	12,9	34,2	86,1
	0,010	17,8	55,0	133,8
R = 5 ...	6,5	6,2	12,4	19,6
	0,542	28,3	72,5	140,2
	0,010	38,5	94,9	176,4
R = 2	6,5	9,5	22,6	36,7
	0,542	49,4	152,1	240,9
	0,010	76,1	183,2	289,6

Ces valeurs ont été obtenues avec un même tube, placé à une distance constante du spectrophotomètre, et dans lequel on pouvait faire varier la pression au moyen des trompes. Ce serait évidemment la meilleure disposition pour de telles comparaisons, à condition d'établir la lampe de manière à ne pas avoir à la déplacer pendant les séries faites à divers intervalles. Pour éviter l'inconvénient qui

[1] H. LAGARDE, *Mesure de l'intensité photométrique des raies spectrales de l'hydrogène* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 26 décembre 1882).

résulterait d'un léger déplacement du spectrophotomètre, visant dans des portions diversement éclairantes de la flamme; on projette l'image de la lampe, au moyen d'une lentille achromatique, sur un papier blanc; puis, déplaçant ce papier en avant, on cherche la position pour laquelle le cercle paraît uniformément éclairé : c'est dans cette région que l'on doit viser avec le spectrophotomètre. Le réglage est un peu délicat; mais, une fois effectué, il sert pour toutes les mesures. Mais nous avons dû renoncer, pour le moment, à ces déterminations; car il s'est produit dans notre appareil, par suite de la fluidité des graisses portées à des températures excessives, des fuites qui, à plusieurs reprises, sont venues annuler d'importantes séries de mesures, faute d'une installation mieux appropriée. C'est un travail à reprendre : il nous suffit d'avoir montré qu'il est possible.

De même que nous avons établi, pour une pression déterminée, la loi que suivent les intensités relatives lorsqu'on fait croître l'intensité du courant, en rapportant les intensités à l'une d'elles, prise pour unité, de même on pourra connaître dans quel rapport varient ces intensités lumineuses, lorsque l'on passe d'une pression à une autre, pour une même déviation galvanométrique.

Rapport des intensités absolues de deux raies de couleurs différentes. — Mais, si ces mesures sont comparables entre elles pour une même raie, elles ne sont nullement comparables si l'on passe d'une couleur à une autre. Le spectrophotomètre ne mesure, en effet, que des intensités physiologiques, et c'est pour cela que nous avons eu soin de nous abstenir de toute comparaison des valeurs obtenues pour les trois raies.

Les mesures directes ne font, en effet, connaître que les valeurs diverses de la quantité $1000 K \sin^2 \alpha$, K étant un coefficient dépendant de la longueur d'onde λ, et dont les variations résultent de l'absorption des milieux sur les rayons

de diverses couleurs et du pouvoir éclairant de chacune de ces couleurs. Séparons ces deux ordres de phénomènes.

Dans le spectrophotomètre, l'œil reçoit successivement une lumière rouge et une lumière bleue; on amène, par des rotations convenables du nicol, les intensités des régions correspondantes du spectre de la lampe à être les mêmes que celles des raies spectrales considérées. Est-ce à dire, pour cela, que l'on a réduit ces intensités de la lampe proportionnellement à $1000 \sin^2 \alpha$, $1000 \sin^2 \alpha'$? Il faudrait, en ce cas, que le spectre de la lampe produisît sur l'œil normal un effet constant, quelle que fût la couleur; autrement dit, que, si l'on considère les courbes de variations de l'intensité lumineuse relative, avec l'intensité objective [1], ces courbes aient même tangente à l'origine pour les diverses couleurs, puisque, pour éviter le phénomène de Purkinje, on n'opère que dans des régions où les courbes se confondent avec leurs tangentes. Or il n'en est rien, les pouvoirs éclairants des diverses régions d'un spectre étant différents suivant la couleur.

Pour pouvoir comparer les nombres obtenus, dans les mêmes conditions, pour la raie rouge et pour la raie bleue, on est donc conduit à évaluer les coefficients d'éclairement des radiations correspondantes de la lampe. Or ces mesures sont pratiquement impossibles sur la lumière émise par le tube de Geissler lui-même, puisque le pouvoir éclairant sera variable suivant l'intensité du courant. D'après notre méthode, au contraire, on rapporte ces intensités lumineuses aux intensités correspondantes du spectre de la lampe, qui reste toujours semblable à lui-même et dont l'étude est de beaucoup plus facile.

En résumé, pour une expérience, on trouve qu'il faut réduire les régions rouge, bleue et violette de la lampe, dans les rapports $\frac{1}{m}$, $\frac{1}{n}$, $\frac{1}{p}$, pour les amener à donner un

---

[1] Helmholtz, *Optique physiologique*, p. 422.

éclat égal aux raies spectrales. Mais ces régions, lorsque les nicols étaient parallèles, n'avaient pas pour l'œil normal des pouvoirs éclairants égaux. Ces pouvoirs éclairants étaient entre eux comme les coefficients a, b, c. On en conclura que les actions physiologiques des raies rouge, bleue et violette sont $\frac{a}{m}$, $\frac{b}{n}$, $\frac{c}{p}$.

La détermination des coefficients a, b, c, même sur une source bien définie, comme l'étalon Carcel, présente d'assez grandes difficultés pratiques. Dans un travail publié en collaboration avec M. Crova [1], nous avons montré comment un tel problème peut être résolu.

Si l'on accepte pour définition du pouvoir éclairant d'une lumière simple la propriété qu'a cette dernière de faire distinguer, sur un écran blanc qu'elle illumine, de petits détails (traits, caractères, etc.), en affaiblissant la lumière incidente et en prenant le rapport de l'intensité primitive à cette intensité limite, on obtiendra des nombres dont la valeur absolue variera avec la finesse des caractères; mais leur rapport sera sensiblement constant et ne dépendra, en général, que de la longueur d'onde de la lumière considérée. C'est cette méthode que nous avons suivie.

La lumière à étudier est reçue normalement sur la fente d'un spectrophotomètre recouverte d'une lame de verre, sur laquelle est photographiée une division à traits très fins et très rapprochés; la direction des traits coupe normalement la fente. Le spectre paraît alors sillonné de stries longitudinales, qui disparaissent nettement quand on affaiblit la lumière dans un rapport déterminé, variable pour chaque région du spectre, en donnant une valeur convenable à l'angle des sections principales des deux prismes de Nicol.

Par cette méthode, on obtiendra rapidement les coeffi-

---

[1] Crova et Lagarde, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 959 (*Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 162).

cients d'éclairement des diverses radiations qui ont traversé le corps de l'appareil, indépendamment de l'absorption exercée par les divers milieux. Pour opérer, on prendra toutes les précautions dont nous avons déjà longuement parlé à propos des mesures d'intensité relative.

Nous avons mesuré dans le spectre de la lampe, pour des longueurs d'onde comprises entre 480 et 740, les rotations qui font évanouir les stries; nous avons ainsi obtenu les intensités correspondantes. Ces intensités doivent être corrigées de la dispersion particulière au prisme, qui étale le spectre dans le violet et le concentre dans le rouge. Les coefficients de réduction ont été calculés en prenant la dérivée de l'équation qui lie les longueurs d'onde aux déviations, dont les coefficients numériques avaient été rigoureusement établis. Ces intensités normales, ainsi déterminées, ont permis un tracé graphique des résultats, d'après lequel le maximum de l'intensité normale a été trouvé de 194,2 à $\lambda = 592$. Enfin on a réduit les ordonnées à celles qui correspondaient à un maximum égal à 100. Nous ne donnons pas le tableau de toutes les mesures : nous nous bornons à reproduire les résultats définitifs.

Longueurs d'onde.	Pouvoir éclairant.
740	0,1
720	0,7
700	1,6
680	5,7
660	14,0
640	28,0
620	52,5
600	94,0
580	72,5
560	37,5
540	23,5
520	13,0
500	6,0
480	2,0

La courbe obtenue est tangente, à ses deux extrémités, à l'axe des longueurs d'onde; elle s'élève d'abord lentement, puis très vite dans le voisinage du maximum. Au delà de la longueur d'onde 460, le pouvoir éclairant des radiations violettes est trop faible pour permettre des mesures précises. Remarquons qu'il ne s'agit plus ici de comparer des plages dont l'éclat peut être très faible sans inconvénient pour la comparaison; il faut distinguer des traits assez fins et saisir le moment où ils ne sont plus visibles; mais dans ces régions, où l'œil perçoit encore une couleur, l'intensité n'est plus suffisante pour lui laisser apercevoir de petits détails. Sur la courbe tracée, nous avons relevé les nombres suivants pour le sujet qui nous occupe : à $\lambda = 656$, on a 16,0; à $\lambda = 486$, on a 3,0, et, pour la longueur d'onde 434, on peut évaluer le pouvoir éclairant à 0,05. Les coefficients a, b, c d'éclairement ont, par conséquent, des valeurs fort approchées de 160, 30 et 0,5.

Ces coefficients étant connus, on pourrait les appliquer à la comparaison des intensités de raies de couleurs différentes; mais il serait encore prématuré de tenter cette comparaison; on ne saurait employer ces valeurs avec les nombres donnés dans nos Tableaux généraux, qui représentent seulement le rapport des intensités successivement mesurées à l'une d'entre elles, prise arbitrairement égale à 1000. Le déplacement possible du tube et de l'appareil de mesure, l'absorption des divers milieux, les réflexions aux surfaces de collage des prismes sont autant de causes d'erreur qui empêchent d'évaluer, pour chaque raie, cette intensité prise pour base, et à laquelle seule s'appliqueraient les coefficients dont nous venons de parler. De pareilles déterminations constituent une question si complexe, que nous ne pouvons espérer en obtenir la solution qu'après de nombreuses séries de travaux particuliers. Il nous a cependant semblé utile, à la fin de ce travail, de

définir le programme d'une telle étude, et de montrer qu'il n'est pas impossible de faire en toute rigueur la comparaison photométrique de raies de couleurs différentes.

Mais, indépendamment de ces considérations, il reste établi par nos mesures que l'on peut définir avec précision, à l'aide du spectrophotomètre, les intensités lumineuses dans un spectre gazeux, en employant une source de comparaison, toujours identique à elle-même ; et que, si les conditions d'illumination et de pression viennent à varier, on peut comparer entre elles les intensités successives de chacune des raies et déterminer la loi de ces variations. C'est surtout en cela que consistait le problème que nous nous étions posé : la méthode que nous avons suivie permet de le résoudre avec exactitude.

CONCLUSIONS.

En résumé, nos recherches sur l'intensité spectrale des raies de l'hydrogène conduisent aux conclusions suivantes :

1° L'aspect du spectre peut et doit être défini à la fois par les longueurs d'onde des raies qui le composent et par les intensités de ces raies comparées aux régions de même réfrangibilité du spectre d'une source étalon. Suivant la pression du gaz et l'énergie de la décharge qui l'illumine, l'aspect du spectre subit des modifications successives que l'on peut évaluer photométriquement.

2° Les impuretés que présente le plus souvent le gaz étudié ont une influence qui n'est pas négligeable, au double point de vue de ces observations photométriques et des mesures électriques relatives à la décharge : nous avons indiqué les anomalies principales qui résultent de la présence de gaz étrangers, et nous avons décrit les spectres d'impuretés qui se manifestent ordinairement, en y ajoutant quelques spectres singuliers que nous avons eu occasion d'observer. Avec la disposition d'appareils que nous

avons employée, on peut facilement remplir d'hydrogène pur les tubes à vide et déterminer avec précision la pression à laquelle on opère.

3° Les phénomènes de stratification et de sensibilité de la décharge qui se manifestent dans certaines conditions de pression constituent aussi une cause d'erreur qu'il convient d'éviter. Nous avons décrit les principales apparences qui se succèdent dans nos tubes, en mesurant les pressions correspondantes et en y ajoutant quelques observations sur la forme des stries, l'auréole négative et une nébulosité singulière, n'apparaissant que pour un sens déterminé de la décharge.

4° Lorsque le tube est à l'état sensitif, l'approche d'un conducteur extérieur modifie considérablement les conditions électriques du tube. Nous avons fixé les limites de pression entre lesquelles on ne constate pas ces perturbations, et dans ces limites nous avons défini par des mesures électriques les décharges employées.

5° Ces déterminations nous ont conduit aux résultats suivants : lorsque la pression diminue, la différence de potentiel aux électrodes pendant la décharge décroît d'abord, atteint un minimum, puis augmente rapidement; pour une pression déterminée, la différence de potentiel reste constante, quelle que soit l'intensité de la décharge. Nous avons donné, pour les diverses pressions, les valeurs de la différence de potentiel spéciales aux tubes employés.

6° La comparaison de nos résultats avec ceux de W. de la Rue démontre la nécessité de ces mesures, puisque la résistance au passage de la décharge ne dépend pas seulement de la nature du gaz, mais encore du tube qui le renferme, ainsi que le font voir les courbes qui résument nos observations.

7° Lorsqu'on fait varier d'une manière continue, entre les limites que nous nous sommes imposées, l'énergie de

la décharge et la pression du gaz, l'intensité lumineuse des raies de l'hydrogène varie aussi d'une manière continue. Nous avons établi qu'il est possible de mesurer photométriquement l'intensité relative de ces raies, en les comparant, à l'aide d'un spectrophotomètre, au spectre d'une lampe étalon. Ces déterminations sont susceptibles d'une grande précision, si l'on observe certaines précautions indispensables pour le spectrophotomètre employé et pour la source de comparaison.

8° Dans les limites de nos observations, l'intensité relative L d'une même raie, pour une pression déterminée, est liée à l'intensité I de la décharge par une relation exponentielle de la forme $L = K a^{(I-p)}$. Les bases a de l'exponentielle varient suivant la pression et suivant la longueur d'onde de la raie considérée. Les courbes et les tableaux numériques qui résument nos expériences font connaître les valeurs de ces intensités relatives pour les raies rouge, bleue et violette de l'hydrogène, entre $0^{mm},2$ et 2^{mm} de pression.

SUR LES NOTATIONS ALCHIMIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Les alchimistes avaient, comme les chimistes de nos jours, des notations et des nomenclatures particulières : ces notations étaient construites, en partie du moins, d'après des méthodes précises et qui rappellent même, à certains égards, nos conventions actuelles. La difficulté que présente la lecture des vieux textes alchimiques, qui remontent jusqu'au temps de l'Égypte romaine et des Antonins, résulte souvent du peu de connaissance que nous avons de ces notations.

Elles sont cependant nécessaires, pour ceux qui veulent faire des recherches sur les doctrines et les pratiques de la Chimie, de la Médecine, de la Pharmacie, de la Métallurgie et de la Minéralogie, dans l'antiquité et au moyen âge. C'est ce qui m'a engagé à les reproduire ici.

Un seul auteur jusqu'à présent a essayé de les figurer : c'est le savant Du Cange, au XVIIe siècle, dans son Glossaire du grec au moyen âge. Mais cette publication est très incomplète, très négligée et très incorrecte. Il n'était pas facile d'ailleurs de transcrire ces signes avec une précision parfaite, à une époque où les procédés fondés sur la Photographie n'étaient pas connus. En outre, le plus vieux et le plus beau manuscrit qui existe, celui de Saint-Marc, à Venise (fin du Xe ou commencement du XIe siècle), ne paraît pas avoir été connu de Du Cange.

Ayant eu occasion depuis deux ans d'étudier d'une manière approfondie les textes manuscrits des alchimistes grecs, pour la composition d'un Ouvrage sur « *les Origines de l'Alchimie* », Ouvrage qui vient d'être publié [1], j'ai fait reproduire en photogravure les symboles des manuscrits, en prenant comme types ceux du manuscrit de Saint-Marc (XIe siècle) et ceux du manuscrit n° 2327, le plus complet qui existe à la Bibliothèque nationale de Paris, lequel a été copié en 1478.

Ces symboles, de même que ceux de la Chimie actuelle, sont placés en tête des manuscrits. Ils ont été construits suivant deux règles différentes, l'une applicable aux métaux et à leurs dérivés ; l'autre aux substances minérales et aux produits de matière médicale, ainsi qu'à certains mots d'usage courant.

Les symboles des métaux sont purement figuratifs : ce sont les mêmes que ceux des planètes, auxquelles les métaux étaient respectivement dédiés par les Babyloniens ; c'est-

---

[1] 1 volume in-8° avec planches, chez M. Steinheil, 1885.

à-dire des astres sous l'influence desquels les métaux étaient supposés produits dans le sein de la Terre. Parmi ces symboles, ceux du Soleil et de la Lune (or et argent) figurent déjà dans les papyrus de Leyde, qui remontent au IIIe siècle de notre ère.

Proclus, philosophe néoplatonicien du Ve siècle de notre ère, dans son Commentaire sur le *Timée* de Platon, expose que « l'or naturel et l'argent et chacun des métaux, » comme des autres substances, sont engendrés dans la » terre sous l'influence des divinités célestes et de leurs » effluves. Le Soleil produit l'or; la Lune, l'argent; Sa- » turne, le plomb; et Mars, le fer. »

Olympiodore, autre néoplatonicien du siècle suivant, attribue le plomb à Saturne, l'électrum à Jupiter, le fer à Mars, l'or au Soleil, l'airain ou cuivre à Vénus, l'étain à Hermès (Mercure); l'argent à la Lune ([1]); et ces attributions répondent exactement, et point pour point, à une liste du manuscrit de Saint-Marc, figurée dans la colonne droite de notre *Pl. I* (p. 382).

En somme, les symboles alchimiques comprennent les métaux suivants, dont l'ordre et les attributions sont constants dans les manuscrits (*Pl. I*):

1° Or, correspondant au Soleil, relation que Pindare mentionne déjà;

2° Argent, correspondant à la Lune;

3° Electrum, alliage d'or et d'argent, qui fut regardé jusqu'au temps des Romains comme un métal distinct. Son signe était celui de Jupiter, attribution que nous trouvons déjà dans Zosime, auteur alchimique du IIIe ou du IVe siècle de notre ère. Quand l'électrum disparut de la liste des métaux, son signe fut affecté à l'étain, qui jusque-là répondait à la planète Mercure (Hermès). Nos listes portent la trace de ce changement (*Pl. I*, lig. 4 à droite;

([1]) *Voir* mon Ouvrage sur les *Origines de l'Alchimie*, p. 49.

Pl. V, lig. 12, signes de l'électrum; *Pl. VIII*, lig. 5; signe de l'étain).

On trouve notamment dans la *Pl. V*, lig. 12 et 13 : deux signes pour la planète Jupiter et son métal; trois autres signes pour l'étain, et trois autres signes, semblables aux derniers, pour la planète Hermès.

4° Plomb, correspondant à Saturne; il a plusieurs signes dans les listes.

Le nom du plomb s'appliquait à l'origine à tout métal ou alliage métallique blanc et fusible et il comprenait les alliages dérivés de l'étain (plomb blanc ou argentin), de l'antimoine, du zinc, du bismuth, etc.

5° Fer, correspondant à Mars. Cette attribution est la plus ordinaire. Cependant, dans la liste de Celse, du IIe siècle de notre ère, citée par Origène (*Opera*, t. I, p. 646; Paris, 1733), le fer répond à la planète Hermès. Mais peut-être y a-t-il là quelque confusion de copiste. On peut voir que le fer et l'étain sont représentés par des signes pareils dans notre *Pl. IV*, ligne 12 (troisième signe de l'étain); comparée à la *Pl. V*, lignes 1, 12 et 13.

6° Cuivre, correspondant à Vénus. Cette attribution est presque universelle. Toutefois la liste de Celse attribue le cuivre à Jupiter et l'alliage monétaire à Mars. D'après Lobeck (*Aglaophamus*, p. 936; 1829), dans certaines listes astrologiques, Jupiter aurait l'airain pour métal et Mars le cuivre; ce qui semble se rapporter à une attribution congénère. La confusion entre le fer et le cuivre, ou plutôt le bronze, ainsi attribués à la planète Mars, a existé autrefois : elle est attestée par celle de leurs noms; le mot *æs*, qui exprime l'airain en latin, dérive du sanscrit *ayas*, qui signifie le fer [1].

C'était, sans doute, dans une haute antiquité, le nom du métal des armes et des outils, celui du métal dur, par

---

[1] *Origines de l'Alchimie*, p. 225.

excellence. En tout cas, le nom du cuivre est le même que celui de l'île de Chypre, d'où on le tirait en abondance et qui était consacré à la déesse Cypris, c'est-à-dire à Vénus. Le rapprochement du cuivre et de Vénus est donc très ancien.

7° Étain, correspondant d'abord à la planète Hermès ou Mercure. Quand Jupiter eut changé de métal et fut affecté à l'étain, le signe de la planète primitive de ce métal passa au mercure.

Le signe de Jupiter semble avoir eu à un certain moment un caractère générique : du moins on le trouve en outre associé à celui du mercure dans l'une des listes (*Pl. V*, lig. 5). La liste de Celse attribue l'étain à Vénus, ce qui rappelle aussi la confusion du cuivre et du bronze. Peut-être la similitude de l'un des signes de l'étain, autre composant du bronze, avec celui du fer, signalée plus haut, découle-t-elle de la même confusion originelle.

8° Mercure. Le mercure, ignoré, ce semble, des anciens Égyptiens, mais connu à l'époque alexandrine, fut d'abord regardé comme une sorte de contre-argent et représenté par le signe de la Lune retourné (*Pl. I*, col. de droite, lig. 19; *Pl. IV*, lig. 5). Il n'en est pas question dans la liste de Celse (IIe siècle). Entre le Ve siècle (liste d'Olympiodore le philosophe, citée plus haut) et le VIIe siècle de notre ère (liste de Stéphanus d'Alexandrie, qui sera donnée plus loin), le mercure prit le signe de la planète Hermès, devenu libre par suite des changements d'affectation relatifs à l'étain (*Pl. VIII*, lig. 6).

Ces attributions nouvelles et ces relations astrologico-chimiques sont exprimées dans le passage suivant de Stéphanus :

» Le démiurge plaça d'abord Saturne et vis-à-vis le
» plomb, dans la région la plus élevée, et la première; en
» second lieu, il plaça Jupiter vis-à-vis de l'étain, dans la se-
» conde région; il plaça Mars le troisième, et vis-à-vis le fer,
» dans la troisième région; il plaça le Soleil le quatrième,

» et vis-à-vis l'or, dans la quatrième région ; il plaça Vénus » la cinquième, et vis-à-vis le cuivre, dans la cinquième » région ; il plaça Mercure le sixième, et vis-à-vis le vif- » argent, dans la sixième région ; il plaça la Lune la sep- » tième, et vis-à-vis l'argent, dans la septième et dernière » région [1] ». Dans le manuscrit, au-dessus de chaque planète ou de chaque métal, se trouve son symbole. Mais, circonstance caractéristique, le symbole de la planète Mercure et celui du métal ne sont pas encore les mêmes, malgré le rapprochement établi entre eux ; le métal étant exprimé par un croissant retourné.

Le mercure et l'étain ont donc chacun deux signes différents dans nos listes, suivant leur époque. L'étain a encore d'autres signes (*Pl. V*, lig. 13), et ceux du plomb sont multiples (*Pl. V*, lig. 12). Le fer, métal plus moderne que les autres, a également plusieurs signes (*Pl. I*, lig. 21 ; *Pl. V*, lig. 1) dans les listes. Mais les signes fondamentaux de l'or, de l'argent, du cuivre, ne semblent pas avoir varié ; du moins depuis l'époque où nos tableaux ont été établis.

Tels sont les signes des corps fondamentaux, des corps simples ou radicaux, comme nous dirions aujourd'hui.

Ces signes sont le point de départ de ceux d'un certain nombre de corps, dérivés de chaque métal et répondant aux divers traitements physiques ou chimiques qui peuvent en changer l'état ou l'apparence. Tels sont : la limaille, la feuille, le corps calciné ou fondu, d'une part ; et, d'autre part : la soudure, le mélange, les alliages, le minerai, la rouille ou oxyde (*Pl. I*, col. de gauche).

Chacun de ces dérivés possède un signe propre, qui se combine avec le symbole du métal : exactement comme on le fait dans la nomenclature chimique de nos jours. Quand le nom du métal reparaît dans celui d'un alliage, d'une dissolution, d'une évaporation, d'un précipité, d'un

---

[1] Manuscrit 2327, folio 73, verso.

minéral, ou d'une plante, il est remplacé par son symbole.

Le symbole de la litharge (mot à mot, pierre d'argent), renferme, par exemple, celui de l'argent (argyrion); la sélénite, celui de ce même argent, c'est-à-dire de la Lune (séléné); quoique le nom du métal n'ait été introduit dans ces dénominations et ne leur ait été appliqué que par analogie. La concrétion blanche renferme aussi le signe de l'argent; la concrétion jaune, celui de l'or (*Pl. I*, lig. 21 et 22 à droite). Le signe du molibdochalque, alliage de plomb et de cuivre, renferme celui du cuivre (*Pl. IV*, ligne 13). Le signe du plomb se trouve dans celui de l'antimoine (sulfuré), par suite d'une certaine confusion entre les deux métaux (*Pl. V*, ligne 10). Le symbole du métal figure également dans les noms de certains minéraux, dont le métal peut être extrait : par exemple, le signe du vermillon du Pont renferme celui du mercure (*Pl. IV*, lig. 24, 2e signe). Tous ces rapprochements, les derniers surtout, rappellent nos nomenclatures.

Les listes alchimiques ne contiennent pas seulement les noms des métaux, mais aussi ceux des substances minérales et des produits employés, soit dans l'industrie, soit dans la matière médicale. Les signes correspondants ont été formés toujours suivant une règle pareille à celle qui préside à la formation des symboles de nos corps simples et de nos radicaux composés; je veux dire en prenant les premières lettres ou les lettres principales du nom que l'on voulait exprimer; c'est ce qu'on peut voir dans les Planches qui suivent.

Les listes inscrites dans ces Planches se rapportent à des époques très diverses; les plus anciennes remontent au commencement du moyen âge. Mais elles ont été remaniées à plusieurs reprises; chaque copiste ajoutant à la suite tous les signes qu'il connaissait, ou qu'il trouvait dans d'autres ouvrages, sans craindre de donner trois ou quatre signes

distincts pour le même nom plusieurs fois répété. Il est facile de reconnaître ces additions ou intercalations : soit d'après le changement de sujet, soit d'après le nom αλλως (autre), parfois écrit dans les Manuscrits avec une initiale rouge.

L'analyse des signes du manuscrit 2327, comparés avec ceux du Manuscrit de Saint-Marc et avec quelques autres, permet de reconnaître dans la liste fondamentale jusqu'à huit listes partielles de ce genre, successivement ajoutées [1]. Mais il ne paraît pas utile de développer ici cette discussion.

Je donnerai seulement le résumé des comparaisons entre les signes multiples d'un même corps, et spécialement d'un même métal, qui résultent de l'examen de ces Tableaux.

Observons d'abord que la liste du manuscrit de Saint-Marc se retrouve en entier dans le deuxième manuscrit : sauf quelques variantes dans les signes. Mais elle y est séparée en plusieurs parties, avec intercalations et transpositions, qui témoignent de remaniements considérables.

Les métaux sont représentés surtout par les signes des planètes correspondantes. Cependant, à côté des signes planétaires des métaux, on en trouve d'autres, qui sont de simples abréviations, réduites parfois à l'initiale du nom de la planète ou du métal ; tels que :

Or, *Pl. VI*, 19 ;
Cuivre, *Pl. VI*, 3 et 6 ;
Fer, *Pl. V*, 1 et 17 ;
Mercure, *Pl. VI*, 15 ;
Étain, *Pl. V*, 12 et 16.

De même le nom de l'eau est tantôt figuré par son hiéroglyphe (*Pl. II*, 5 ; *Pl. IV*, 26 ; *Pl. V*, 3) ; tantôt par l'abréviation du mot grec correspondant (*Pl. VI*, 5). De

---

[1] *Origines de l'Alchimie*, p. 112.

même le nom de fleuve (*Pl. III*, 1; *Pl. V*, 25; comparées avec *Pl. VII*, 7).

Le nom de la litharge a aussi deux signes : l'un dérivé de l'argent, l'autre simple abréviation (*Pl. IV*, 19 et *Pl. VIII*, 20).

Le signe générique des rouilles (oxydes) métalliques offre deux variantes (*Pl. I*, 19 et 25; *Pl. VI*, 11), etc.

Signalons maintenant les répétitions.

Tous les noms des métaux existent dans la première liste, celle de Saint-Marc, deux fois; une fois séparément, une fois dans la liste planétaire. En outre, le nom de l'or se retrouve cinq fois dans la seconde liste, celle du Manuscrit 2327 (*Pl. IV*, 4; *Pl. VI*, 3 et 19; *Pl. VII*, 9; *Pl. VIII*, 5). Son signe est toujours celui du Soleil, à l'exception de celui figuré *Pl. VI*, 19, qui est double et semble une abréviation.

Le nom de l'argent se retrouve trois fois dans la seconde liste (*Pl. IV*, 4; *Pl. VIII*, 6 et 22). Son signe n'a pas de variante, si ce n'est que le croissant est placé horizontalement à la dernière place.

Le nom du cuivre se retrouve six fois dans la deuxième liste (*Pl. IV*, 9; *Pl. VI*, 3, 6, 11; *Pl. VII*, 6; *Pl. VIII*, 6). Son signe offre six variantes, dont l'une répond à l'un des signes du fer (*Pl. V*, 12).

Le nom du fer se retrouve quatre fois dans la deuxième liste (*Pl. V*, 1 et 17; *Pl. VI*, 20; *Pl. VIII*, 5 et 22). Son signe offre quatre variantes principales. En effet, le nom du fer est représenté par quatre signes principaux. L'un d'eux, une flèche avec sa pointe, semble une abréviation du signe planétaire. Un autre signe, un θ, est l'initiale du mot θουρας, nom ancien de la planète Mars; parfois avec adjonction d'un π, abréviation de πυροεις, l'enflammé, autre nom ou épithète de Mars (*Pl. V*, 17).

Le nom du plomb se retrouve six fois dans la deuxième liste (*Pl. IV*, 11; *Pl. V*, 11 et 16; *Pl. VI*, 4; *Pl. VII*, 6;

Pl. VIII, 5); son signe offre six variantes. Aucun métal n'a plus de signes que le plomb, matière première de la transmutation chez les Egyptiens. Dans l'une des Planches (*Pl. VII,* 6), le signe ordinaire est doublé par l'adjonction du signe du cuivre. Un autre signe du plomb (*Pl. VI,* 4) se retrouve à peine modifié, comme signe de cuivre (*Pl. VI,* 6), et même comme signe adjoint au mercure (*Pl. VI,* 15). Ce signe rappelle encore l'un de ceux du soufre (*Pl. IV,* 18), désigné comme le plomb par le nom d'Osiris.

Le nom de l'étain se trouve quatre fois dans la deuxième liste (*Pl. IV,* 12; *Pl. V,* 13 et 18; *Pl. VIII,* 5). Son signe offre cinq variantes. Dans l'une d'elles on retrouve l'un des signes du cuivre (*Pl. V,* 13); dans une autre, l'un de ceux du fer (*Pl. V,* 13).

Le nom du métal mercure se retrouve cinq fois dans la deuxième liste (*Pl. IV,* 5; *Pl. V,* 5; *Pl. VI,* 15; *Pl. VIII,* 6 et 8). Son signe offre trois variantes, savoir : le signe de l'argent retourné; le signe de la planète Hermès, plus moderne (*Pl. VIII,* 6); enfin le double signe de l'eau-argent, avec le croissant ordinaire (*Pl. VI,* 15). On trouve encore le nom du mercure associé à celui de l'arsenic (*Pl. VI,* 4), et représenté par un double signe, dont la première partie est le signe du mélange ou alliage d'or; la seconde, le signe de l'arsenic retourné. Il y a là une idée se rattachant à la transmutation des métaux et à la fabrication de l'or par l'intermède du mercure, qui est réputé former l'essence des métaux, et de l'arsenic, qui est regardé comme l'un de leurs principes colorants (*Origines de l'Alchimie,* p. 238 et 279).

Le nom de l'arsenic (sulfures arsénicaux) se retrouve quatre fois dans la deuxième liste (*Pl. V,* 19; *Pl. VI,* 17 et 26; *Pl. VIII,* 21), avec trois ou quatre signes différents. Il est associé deux fois (*Pl. V,* 7 et 19) à celui de la sandaraque (sulfure analogue), laquelle est confondue parfois sous le même signe (*Pl. V,* 7). Ailleurs la sandaraque est exprimée par

le signe du soufre (*Pl. VIII*, 22) : ce qui montre que les alchimistes en avaient bien saisi les analogies complexes.

Le signe de l'antimoine (sulfure d'antimoine) se retrouve deux fois dans la deuxième liste (*Pl. V*, 10 et 25); la première fois, il est associé à celui du plomb, probablement parce que l'on avait aperçu l'analogie des deux métaux.

Les mots : *matras*, *sel*, *vapeurs sublimées*, etc., donnent lieu à des remarques analogues, mais sur lesquelles il paraît superflu de s'étendre.

Nous allons reproduire maintenant ces listes, d'après des photogravures prises sur les manuscrits. L'échelle exacte a été conservée pour le manuscrit 2327 : mais elle a été un peu réduite pour le manuscrit de Saint-Marc, afin de permettre à la gravure d'entrer dans le cadre du présent Recueil.

J'ai donné la traduction, aussi exacte que j'ai pu dans une matière si obscure, de tous les mots qui figurent dans ces listes.

Je me suis aidé à cet effet des œuvres de Dioscoride (édition Sprengel); de celles de Pline (édition Sillig) et des Commentaires de Saumaise (*Plinianæ Exercitationes*, 1689). Je laisse à d'autres le soin des remarques grammaticales sur ces textes, me bornant à faire observer que l'iotacisme est bien plus marqué dans le second manuscrit que dans le plus ancien.

Pour le manuscrit de Saint-Marc, dont l'écriture est très différente de celle du grec moderne, j'ai cru utile de fournir en même temps le texte grec en lettres actuelles [1] : ce qui m'a paru superflu pour le manuscrit 2327.

Voici ces textes :

---

[1] L'accentuation du manuscrit n'étant pas toujours conforme aux usages actuels, je n'ai pas cru devoir la reproduire dans ma transcription, On la lit d'ailleurs sur la photogravure.

Les Planches I, II et III reproduisent les folios 6 et 7 du manuscrit de Saint-Marc, à Venise. Les signes sont tracés à l'encre rouge dans le manuscrit.

Plusieurs signes ont été ajoutés à des époques postérieures à la première transcription du manuscrit; les uns au XIVe siècle, les autres au XVe siècle. Ils se distinguent par la forme des caractères et la couleur de l'encre. Je les noterai en passant.

Les Planches IV, V, VI, VII et VIII sont la reproduction identique des folios 16, 17 et 18 du manuscrit 2327 de la Bibliothèque nationale de Paris.

La traduction répond, ligne pour ligne, au texte placé vis-à-vis.

Planche 1.

Σημεῖα τῆς τῶν ἐγκειμένων ἐν τοῖς τεχνικοῖς συγγράμμασι τῶν φιλοσόφων· καὶ μάλιστα τῆς μυστικῆς παραδοσεως φιλοσοφίας :-

χρυσος
χρυσοῦ ρινημα
χρυσοῦ πέταλα
χρυσος κεκαυμενος
χρυσηλεκτρον
χρυσοκολλα
μολιβδοχρυσον
αργυρος
αργυρου γη
αργυρου ρινημα
αργυρου πεταλα
αργυροχρυσοκολλα
αργυρος κεκαυμενος
χαλκος κυπριος
χαλκου γη
χαλκου ρινημα
χαλκου πεταλα
χαλκος κεκαυμενος
ιος χαλκοῦ
ορίχαλκος
σιδηρος αλλοι
σιδήρου γη
σιδήρου ρινημα
σιδήρου πεταλον
σιδηρου ιος
μολιβος

ηλιος χρυσος
σελήνη αργυρος
κρόνος φαινων μολιβος
ζευς φαεθων ηλεκτρος
αρης πυροειδης ιδηρος
αφροδιτη φωσφορος χαλκος
ερμης ο τηλαυγων κασσιτερος

μολιβδου γη
μολιβδοχαλκος
μολιβδου ρινημα
μολιβδος κεκαυμενος
κασσιτερος
κασσιτέρου γη
κασσιτέρου ρινημα
κασσιτέρου πεταλα
κασσιτερος κεκαυμενος
ὑδραργυρος
νεφελη
λευκη ταρειχεια
ξανθη ταρειχεια
λιθαργυρος
θειον αγνον
θειον
θειον ἀθικτον
ἀφροσελήνον

SIGNES ALCHIMIQUES.

Planche I, première colonne, à gauche.

Photogravure d'après le manuscrit de Saint-Marc, fol. 6

Σημεῖα τῆς ἐπιστήμης τῶν ἐγκειμένων ἐν τοῖς τεχνικοῖς συγγράμμασι τῶν φιλοσόφων, καὶ μάλιστα τῆς μυστικῆς παρ' αὐτοῖς λεγομένης φιλοσοφίας.

« Signes de la Science, qui se trouvent dans les écrits techniques des philosophes : ce sont surtout les signes de ce qu'on appelle la Philosophie mystique.

	Χρυσος	Or.
	Χρυσου ρινημα	Limaille d'or.
	Χρυσου πεταλα	Feuilles d'or — avec second signe à droite, d'une écriture plus récente.
5.	Χρυσος κεκαυμενος	Or calciné (fondu).
	Χρυσηλεκτρον	Electrum — avec 2e signe plus récent.
	Χρυσοκολλα	Soudure d'or.
	Μαλαγμα χρυσου	Mélange d'or.
	Αργυρος	Argent.
	Αργυρου γη	Terre d'argent (minerai).
10.	Αργυρου ρινημα	Limaille d'argent.
	Αργυρου πεταλα	Feuilles d'argent.
	Αργυροχρυσοκολλα	Soudure d'or et d'argent — avec second signe récent.
	Αργυρος κεκαυμενος	Argent calciné (fondu).
	Χαλκος κυπριος	Cuivre de Chypre — avec second signe d'une ancienne écriture.
15.	Χαλκου γη	Terre de cuivre (minerai).
	Χαλκου ρινημα	Limaille de cuivre.
	Χαλκου πεταλα	Feuilles de cuivre.
	Χαλκος κεκαυμενος	Cuivre calciné (fondu ou oxydé).
	Ιος χαλκου	Rouille de cuivre.
20.	Οριχαλκος	Orichalque.
	Σιδηρος	Fer. — Αλλως, autre signe.
	Σιδηρου γη	Terre de fer (minerai).
	Σιδηρου ρινημα	Limaille de fer.
	Σιδηρου πεταλον	Feuille de fer.
25.	Σιδηρου ιος	Rouille de fer.
	Μολιβος	Plomb.

Planche I, deuxième colonne, à droite.

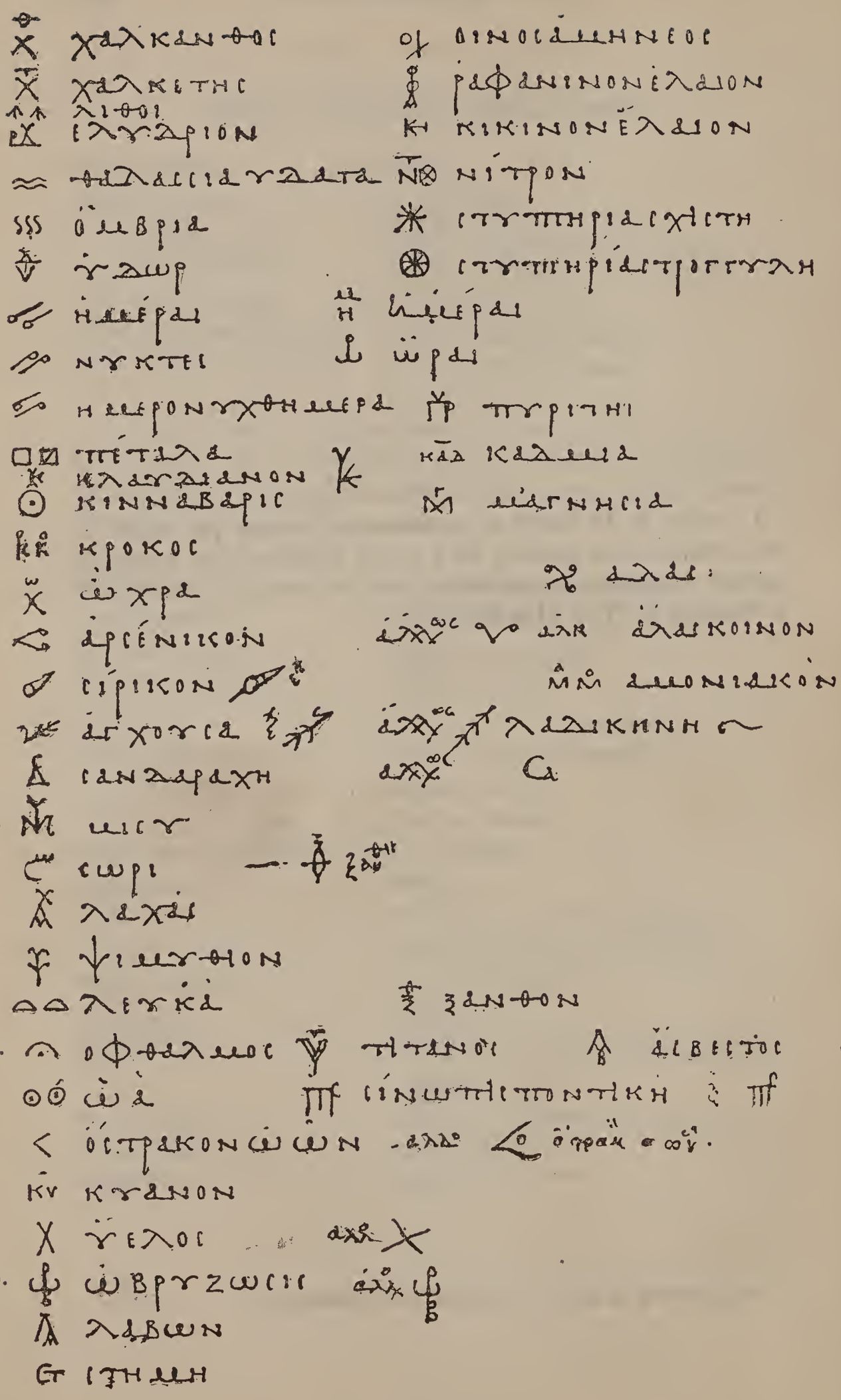
	Ηλιος χρυσος.....	Soleil, or.
	Σεληνη αργυρος.....	Lune, argent.
	Κρονος φαινων μολιβος....	Saturne brillant, plomb.
	Ζευς φαεθων ηλεκτρος.....	Jupiter resplendissant, électrum.
5.	Αρης πυροεις σιδηρος.....	Mars enflammé, fer.
	Αφροδιτη φωσφορος χαλκος.	Vénus lumineuse, cuivre.
	Ερμης στιλβων κασσιτηρος.	Mercure stilbôn, étain.

La suite forme le commencement du verso de la feuille 6 dans le manuscrit; elle a été ajoutée par le graveur sur la Planche I, après les noms des planètes, lesquels sont effectivement à droite du recto de la feuille 6 dans le manuscrit.

10.	Μολιβδου γη	Terre de plomb (minerai).
	Μολιβδοχαλκος.....	Molibdochalque.
	Μολιβδου ρινημα.....	Limaille de plomb.
	Μολιβδος κεκαυμενος	Plomb calciné.
	Κασσιτηρος	Étain. — Αλλο, autre signe.
	Κασσιτηρου γη.....	Terre d'étain (minerai).
15.	Κασσιτηρου ρινημα.....	Limaille d'étain.
	Κασσιτηρου πεταλα	Feuilles d'étain.
	Κασσιτηρος κεκαυμενος....	Étain calciné.
	Υδραργυρος.....	Mercure.
	Νεφελη	Brouillard (vapeur condensée).
20.	Λευκην παγεισαν	Concrétion (coagulum) blanche.
	Ξανθην παγεισαν.....	Concrétion jaune.
	Λιθαργυρος	Litharge.
	Θειον απυρον.....	Soufre apyre, n'ayant pas subi l'action du feu.
	Θειον θεια.....	Soufre. — Matières sulfureuses.
25.	Θειον αθικτον.....	Soufre natif.
	Αφροσεληνον	Sélénite.

Le verso de la feuille 6 du manuscrit n'étant pas inséré en entier dans ce qui précède, on a ajouté et intercalé les signes qui suivent avec leur interprétation, dans la colonne de droite, sur la Planche II. (Voir plus loin.)

Planche II.


χαλκανθος
χαλκιτης
λιθοι
ελυδριον
θαλασσιδυδατα
ὄμβρια
ὑδωρ
ἡμέρα
νυκτι
ἡμερονυχθημερα
πέταλα
κλαδιδιανον
κιννάβαρις
κροκος
ὠχρα
ἀρσένικον
σίρικον
ἀιχουσα
σανδαραχη
μισυ
σωρι
λαχανι
ψιμυθιον
ἀλικά
ὀφθαλμος
ὠά
ὄστρακον ὠῶν
κυανον
ὑελος
ὠβρυζωσις
λαβων
ιθημη
οἰνοσάμηνεος
ῥαφανινον ἔλαιον
κικινον ἔλαιον
νίτρον
στυπτηρια σχιστη
στυπτηρία στρογγυλη
νύκτερα
ὥρα
πυρίτης
κάδμεια
μαγνησια
ἄλας
ἀλαικοινον
μανιακόν
λαδικηνη
ξανθον
τιτανοι
ἄλβιστος
σινωπιτονικη
ὀστρακον ὠῶν
ὀστρακον ὠῶν
ὀστρακον ὠῶν
ὀστρακον ὠῶν

Première colonne, à gauche.

La colonne gauche de la Planche II renferme les signes du folio 7 recto du manuscrit, et la colonne droite la fin du folio 6 verso.

	Χαλκανθος.....	Coupcrose.
	Χαλκιτης.....	Mincrai pyriteux de cuivre.
	Λιθοι.....	Pierres.
	Ελυδριον.....	Chélidoine.
5.	Θαλασσια υδατα.....	Eaux marines.
	Ομβρια.....	Eaux pluviales.
	Υδωρ.....	Eau.
	Ημεραι.....	Jours — 2e s. anc.
	Νυκτες.....	Nuits. — Ωραι, heures.
10.	Ημερονυχθημερα....	1 jour et 1 nuit.
	Πεταλα.....	Feuilles.
	Κλαυδιανον.....	Claudianon (alliage) — 2e signe plus moderne.
	Κινναβαρις.....	Cinabre.
	Κροκος.....	Safran.
15.	Ωχρα.....	Ochre.
	Αρσενικον.....	Arsenic — autre signe ancien.
	Σιρικον.....	Soie, ou couleur rouge particulière — 2e signe plus moderne.
	Αγκουσα.....	Orcanette — 2e signe plus mod. —autre signe ancien : λαδικινη, de Laodicée.
	Σανδαραχη.....	Sandaraque (autre signe anc.).
	Μισυ.....	Misy (couperose jaune). 20.
	Σωρι.....	Sori (corps analogue) — ξανθον, jaune ; signe d'écriture moderne.
	Λαχας.....	Laccha, sorte d'orcanette.
	Ψιμυθιον.....	Céruse.
	Λευκα.....	Les blancs. — Ξανθον, jaune ; signe ancien.
	Οφθαλμος.....	OEil. 25.
	Ωα.....	Les œufs.
	Οστρακον ωων.....	Coquille des œufs — répété avec autre signe moderne.
	Κυανον.....	Bleu.
	Υελος.....	Verre — autre signe moderne.
	Ωβρυζωσις.....	Epreuve des métaux (coupellation) — autre signe moderne. 30.
	Λαβων.....	Prenez (?)
	Στημη.....	Antimoine.

Deuxième colonne, à droite.

	Οινος αμηνεος.....	Vin doux.
	Ραφανινον ελαιον....	Huile de raifort.
	Κικινον ελαιον.....	Huile de ricin.
	Νιτρον.....	Natron.
5.	Στυπτηρια σχιστη...	Alun en lamelles.
	Στυπτηρια στρογγυλη	Alun arrondi.
10.	Πυριτης.....	Pyrite.
	Καδμια.....	Cadmie.
	Μαγνησια.....	Magnésie.
	Αλας.....	Sel. 15.
	Αλας κοινον.....	Sel commun.
	— αμονιακον.....	Sel ammoniac.
	Τιτανος.....	Chaux, plâtre. 25.
	Ασβεστος.....	Chaux vive — 2e signe ancien.
	Σινωπις ποντικη....	Vermillon du Pont — 2e signe ancien.

Planche III.

ΠΟΤΑΜΟΣ

ΟΞΟΣ

ΙΧΘΥΟΝ

ΒΟΤΑΡΙΟΝ

5. ΒΟΛΒΙΤΑ

ΒΟΤΑΝΗ

ΔΙΘΑΛΗΟΥΡΑΝ

ΧΩΝΗ

ΛΩΠΑΙΚΥΘΡΑ

10. ΚΝΙΚΑΝΘΟΝ

ΚΩΜΑΡΙΣ

ΓΗ

ΔΙΘΑΛΑΙ

ΑΡΙΘΜΟΣ

15. ΧΩΛΗ

ΧΥΛΟΣ

ΙΥΝΘΑΜΑΟΛΟΝ

ΟΝΟΜΑΤΑ ΦΙΛΟΣΟΦΩΝ ΤΗΣ ΘΕΙΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΗΣ:

ΜΩΣΗΣ:	ΜΑΡΙΑ:
ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ:	ΠΕΤΑΣΙΟΣ:
ΙΥΝΕΣΙΟΣ:	ΕΡΜΗΣ:
ΠΑΥΣΗΡΙΣ:	ΘΕΟΣΕΒΕΙΑ.
ΠΗΒΥΧΙΟΣ:	ΑΓΑΘΟΔΑΙΜΩΝ:
ΞΕΝΟΚΡΑΤΗΣ:	ΘΕΟΦΙΛΟΣ:
ΑΦΡΙΚΑΝΟΣ:	ΗΣΙΔΩΡΟΣ:
ΛΟΥΚΑΣ:	ΘΑΛΗΣ:
ΔΙΟΓΕΝΗΣ:	ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ:
ΙΠΠΑΣΟΣ:	ΖΩΣΙΜΟΣ:
ΙΤΕΦΑΝΟΣ:	ΦΙΛΑΡΕΤΟΣ:
ΧΙΜΗΣ:	ΙΟΥΛΙΑΝΗ:
ΧΡΙΣΤΙΑΝΟΣ:	ΣΕΡΤΙΟΣ:

Folio 7, verso. — Planche III.

	Ποταμος	Fleuve. — ξανθον, jaune — signe moderne.
	Οξος	Vinaigre.
	Σηψον	Ferment (?)
	Βοταριον	Botarion (vase de digestion?)
5.	Βολβιτα	Fumier, fiente — autre signe moderne.
	Βοτανη	Plante.
	Αιθαλη ουρανου	Vapeur céleste.
	Χωνη	Creuset.
	Λωπας κυθρα	Matras de terre cuite.
	Κνικανθον	Fleur de cnécos ou carthame.
10.	Κωμαρις	Sélénite ou talc.
	Γη	Terre.
	Αιθαλαι	Vapeurs sublimées, fumées.
	Αριθμος	Nombre — répété avec second signe moderne.
	λυτρα, livre (poids) ασβεστος, chaux vive τριβε, broyez.	signes modernes.
15.	Χωλη	Bile.
	Χυλος	Chyle.
	Συνθεμα ολον	Formule complète.

Ονοματα των φιλοσοφων της θειας επιστημης και τεχνης.

Noms des Philosophes de la Science et de l'Art divins.

	Μωσης	Moïse.	Μαρια	Marie.
20.	Δημοκριτος	Démocrite.	Πετασιος	Pétasius.
	Συνεσιος	Synésius.	Ερμης	Hermès.
	Παυσηρις	Pauséris.	Θεοσεβεια	Théosébie.
	Πηβυχιος	Pébychius.	Αγαθοδαιμων	Agathodémon.
	Ξενοκρατης	Xénocrate.	Θεοφιλος	Théophile.
25.	Αφρικανος	Africanus.	Ησιδωρος	Isidore.
	Λουκας	Lucas.	Θαλης	Thalès.
	Διογενης	Diogène.	Ηρακλειτος	Héraclite.
	Ιππασος	Hippasus.	Ζωσιμος	Zosime.
	Στεφανος	Stephanus.	Φιλαρετος	Philarète.
30.	Χιμης	Chimès.	Ιουλιανη	Juliana.
	Χριστιανος	Le Chrétien.	Σεργιος	Sergius.

Cette dernière liste a un intérêt historique plutôt que technique. Son commentaire se trouve dans l'Ouvrage sur les *Origines de l'Alchimie,* cité plus haut, p. 128 et suivantes.

Ὁρατὰ ταῦτα λάσιμα καὶ νοητὰ λῶς :—
Ἑρμηνεία τῶν σημείων τῆς ἱερᾶς τέχνης καὶ
χρυσοῦ λόγου βίβλου :

ἀρχὴ μὲν χρυσὸς · χρυσοῦ ρίνισμα · ἄργυρος ·
ὑδράργυρος · χρυσοῦ πέταλα · χρυσὸς καὶ κα-
μινός · χρυσοκόλλα · χρυσοῦ μάγμα ·
ἀργύρου τῆ · ἀργύρου χρυσοκόλλα · ἀργυρο-
κεκαυμένος · χαλκὸς κύπριος · χαλκοῦ τῆ
· χαλκοῦ ρίνισμα · χαλκοῦ πέταλον · χαλ-
κὸς κεκαυμένος · χαλκοῦ ἰός · ὠρίχαλκος ·
χαλκός · καστίτερος · μόλιβδος ·
κρόνος φαίνων · μολιβδόχαλκος · μολιβδου τῆ
· μολίβδου ρίνισμα · μόλιβδος κεκαυμένος
· ἄλλως καστίτερος · καστιτέρου τῆ · καστιτέ-
ρου ρίνισμα · καστιτέρου πέταλον · καστίτερος
κεκαυμένος · νεφέλη · λίθαργυρον λευκὸν πα-
τᾶσαν λ · νεφέλην ξανθὴν πατᾶσαν · λίθαρ-
γυρον λ · θᾶον ἀσπίρον · θᾶα · θᾶον ἀ-
θίκλον · ἀφροσέλινον · οἶνος ἀμπελέος · ὀξ ·
ῥαφανίνον ἔλαιον · κυκλάμινον ἔλαιον · κλ · νίτρον
· κυπαρίσσου σπάθη · γρόμμυ · θυρίτης
· καθλμία · καθ · μαγνησία · ἄλας · ἄλας
κοινόν · αλκ · · ἥλιος · ἀσβεστος
· οἶνος πολιτικὸς · ἄλλως · χαλ-
κανθος · χαλκὴ · ΛΛΛΙ · ἐλιδρίον · ΔΔ · θα-
λάσσα ὕδατ · ὀμβρία ὕδατ · ὕδωρ
ἡμέραι · νύκτες · ὧραι · ἡμερόνυκτον

SIGNES DU MANUSCRIT 2327.

Planche IV, feuille 16 du manuscrit, verso.

Vois ces signes et comprend-les :

Interprétation des signes de l'art sacré et du livre sur la matière de l'or.
Au commencement : or — limaille d'or — argent.
5. Mercure — feuilles d'or — or calciné ou fondu.
Soudure d'or — mélange ou alliage d'or.
Terre ou minerai d'argent — soudure d'or et d'argent — argent calciné ou fondu — cuivre de Chypre — terre de cuivre.
Limaille de cuivre — feuille de cuivre.
10. Cuivre calciné — rouille de cuivre — orichalque (bronze et alliages analogues).
Cuivre — étain (quatre signes) — plomb.
Saturne brillant — molibdochalque (alliage de cuivre et de plomb) — terre ou minerai de plomb.
Limaille de plomb — plomb calciné.
Autre signe de l'étain — terre ou minerai d'étain — limaille.
15. d'étain — feuille d'étain — étain
calciné — brouillard ou vapeur condensée — litharge
concrétion blanche — vapeur concrétée jaune.
Litharge — soufre apyre, n'ayant pas subi l'action du feu.
matières sulfureuses — soufre
natif — sélénite — vin doux.
20. Huile de raifort — huile de ricin — Natron (deux signes).
Alun en lamelles — (alun) arrondi — pyrite.
Cadmie — magnésie — sel — sel
commun — sel ammoniac (en abrégé) — chaux (deux signes), chaux vive.
Vermillon du Pont — autre signe — couperose.
25. Chalcite (minerai pyriteux de cuivre) — Pierres (en abrégé) — Chélidoine.
Eaux marines — Eaux de pluie — Eau
Jours — nuits — heures — un jour et une nuit.

Planche V.

ογ· σιδηρος θ· σιδηρουγιν θ· σιδηρουεριν
μαν θ· σιδηρου πέλλον θ· σιδηρου ιος θ·
χαλκιον θ· βάλανα ≋ · πολεμος γη· μέλαν
ε· ἀνηρ σ κ ἀστερίτης· καρύκιον πέλλον γ χ·
5. δραχμὴ ϛ· δραχμὴ ϟ ζ ὑδροφόρος· κιμωλί·
κ ὄπος σύκης· πέλλα □□· κόμαρον ρβ· σαμδα
ρδχμ κ ἀφρεν ι ϟ ϟ· ἀφρεπος ϟ· λιβάφυρος
μνᾶν ν· κρόκος ✳· ὠόν ⊙· δοῖς θ· οὐρανος
θῶν θ· ὄξος ο· γραμμάριον γ· ζύμη ζ· ἀφο
10. σέλινον ἀφ· πίμπινελλον κατα μ ϟ· θῶν ἀ
τύρον λὸ κοινὸν ϟ ὁμόλιβδος ἐχ σιμῶν δ· ϟ·
ευωρ ϟ· ὀλίβ ζ ⊙· ὄξ ν· ξ F θ· ὁ
ἑρμὶς ἑλέρα ν, ξ F θ· ὄσ οὐ η· ν ϟ· θῶν
ἀθίνιον κ τυρίφλεγιον, κ κρόνος αὐτόρριτος καὶ
15. ὕδωρ μολίβδου· κ λευκὴ ἀθάλη ὑ ϟ λέγει· κρό
νος φαίνων ϟ· ζ φαέθων· ἥλιος ϟ· ἄρης πυ
ρόφς θ· θ· ἀφροδίτη, φωσφόρος ϟ· ἑρμὶς
πίλβων· κυνήγιος ηλιοδίων ν ϟ· κίννάβαρις ⊙·
κρόκος ϟ ϟ· ὠχρα χ· ἀφρεν ι ἥμιν ϟ· ἄλως ρβ
20. σαμδαρδχμ· ϟ· σίρινον· β· ἄγχουσα γ· λαδί·
κιν ἡ σαμδαρδχμ· δ· ἄλως, α· μύον ·· σῶρις ·
λαχανο χ· ψίμμιθιον χ· μολίβδος λος ρ λευ
κὰ δ· ὀφθαλμὸς ο· ὠὰ ⊙ ⊙· ὄστρακον ὠοῦ·
κιμωλία κ· ὕαλος χ· ὠβρύζωσις β· λαβὼν λ
25. πίμμι γ· πολεμος γη· ὄξος ⊗· σῦφον ⊗· βολά
ειον ⊗· βόλβιλα ϛϛϛ· βολὴ ἥμιν ϟ· ἀνθάλη

Planche V, feuille 17 du manuscrit, recto.

Fer — minerai de fer — limaille de fer.
Feuille de fer — rouille de fer.
Objet d'airain — mer — fleuve — noir.
Air et astérite (pierre précieuse) — feuille de noyer.
5. Drachme — poignée (mesure) — mercure (deux signes, qui précèdent le mot).
Terre de Cimole et suc de figuier (sans signe) — feuilles — arbouse.
Sandaraque et arsenic — sandaraque (au-dessus de la ligne) — chaux — litharge.
Mine (poids) — safran — œuf — coucher du soleil — Urine.
Soufre — vinaigre — scrupule (fraction de l'once) — levain.
10. Sélénite — stimmi (antimoine) de Coptos mélangé.
Soufre apyre commun — le plomb a quatre signes.
Puis vient une ligne de signes se rapportant au plomb, à Jupiter, deux signes (électrum), à l'étain, trois signes.
Hermès en a trois autres (trois signes) — l'or est tel — le cuivre.
Le soufre natif et le soufre brûlé par le feu (fondu?) et Saturne, c'est-à-dire le plomb, s'écoulant de lui-même (cette ligne n'a pas de signe spécial).
15. L'eau de plomb et la vapeur condensée blanche qui se dit mercure.
Saturne brillant — Jupiter resplendissant — électrum.
Mars enflammé (deux signes) — Vénus lumineuse.
Mercure étincelant; étain (pas de signe) — Claudianon — Cinabre.
Safran — ochre — arsenic (autre signe double).
20. Sandaraque — séricon (soie? ou couleur rouge?) — orcanette.
Sandaraque de Laodicée. — autre signe — misy — sori.
Laccha — céruse — molibdochalque.
Les blancs — œil — les œufs — coquille d'œuf.
Bleu — verre — coupellation — prenez?
Antimoine — fleuve — vinaigre — Ferment ou septique (?).
25. Botarion (vase de digestion) — fumier — plante — vapeur (céleste — le signe est à la page suivante).

θ. ὀστοῦς ΩΩ. χώνη χω χύτρα χ. κυκεών θυ-
κνίκος. κώμαρις ΓΚ. γῆ υ. ἀνθάλη θθθθ
ἀριθμὸς ξ. χολὴ χ. χυλὸς χ. χρυσὸς σ. χαλκὸς ρ.
χ. μόλιβδος γο. ὕδραφγυρος ἀρσενικοῦ
5. ὄξος ξ. ο. δριμύλου. ὕδωρ ὑελοῦ ζθ. ὕδωρ θα-
λάσσης ζχ. σπρικόνο. χαλκός. χαλκὸς χς γ.
μυρόσπρις ζ. κυσμιρνομέλαρος. σιδήρεος γη.
ἄλλο ζ. γραφάνγα. γράφε. ἱρα θάλασσα
ὁμοῦ. θυμίασον θ. χάρις χδς. ἱερατικὸν ο. μύρον
10. χαρακλήρισμα. ἄγγελος ζ. δαίμονος θζ. ἰὸς
χρυσός. ἰὸς ἀργύρος. ἰὸς χαλκοῦ. ἡ
λεκάνη θ. κόραλος γο. λότος δ. ὄξος ο. λίθαρ-
γυρος λ. κινάβαρις θ. ποία. ποικίλος. λί-
θος χ. μυᾶς. ἱερὸν λ. ὀλίγον κ. κοινὸν ζ. ἡ
15. γωμη. ἡμισυς. ὄστρακον. ὕδραφγυρος γ.
μυᾶς. ξέστης ζ. κοινὸν ζ. ὁμοῦ ν. μ. ἀρσε-
νικὸν ΔΔ. θέλαλον. ἱερατικὸν β. ἀστυρομά-
σιθμα ζθ. ξυρὸν δ. λάωσον. σκόρδον. ἀν-
θάλαι. χρυσὸς ζ. β. βολὴ βββ. ρίνισμα:—
20. ἄλως. κυάμων. σίδηρος. καμφορά. ἀφνλ.
ὁμοῦ σο. κικλάμινον. χοῖ. σπέρμ. σγ.
διαφγυρος. ἅλας. λίβανον. λάωσον.
ζιζινάλη. ζιζινάλη. μαστίχη. ἀνακέφα-
λον θ. καρδία. ὕσαρ. γαστὴρ. σημῶν
25. λ. φήνη. ἀλόη. σελινίδιον. κρόκος.
σεσέρδ. ἀρσενικὸν. σύριθρον. ἄρωφ.

λάσον

Planche VI, feuille 17 du manuscrit, verso.

Ciel — creuset — matras de terre cuite — fleur jaune du cnécos (plante assimilée parfois au carthame) — cnécos (sans signe).
Sélénite ou talc — terre — vapeurs sublimées.
Nombre — bile — chyle — or — cuivre (deux signes).
Plomb — mercure d'arsenic.
5. Vinaigre (deux signes) — (vinaigre) piquant — eau de pluie — eau de mer.
Sériton (soie? pigment rouge?) — Cuivre (répété deux fois — deux signes).
Mposiris (1) c'est le signe de l'eau précédent, avec un ρ; ou peut-être le même signe que l'or à la ligne 19 — le noir de myrrhe — ferrugineux.
Autre liste — Stylet — écris — mer sacrée.
Ensemble — encensoir ou parfum — papier — sacré — mystérieux.
10. Signe caractéristique — ange — démon — rouille de l'or — rouille de l'argent — rouille du cuivre.
Électrum — corail — discours — vinaigre — litharge.
Cinabre — herbes — fabrication.
Livre — mines (poids) — eau — peu — commun.
15. Ou bien — demi — coquille — mercure.
Mines (poids) — setier — commun — ensemble (deux signes).
Arsenic (deux signes) — Feuille — sacré — apyre.
Composition — sec — pulvérisez — divisez en lamelles.
Vapeurs, fumées — or — plante — limaille.
20. Autre liste — raclure (?) — fer — camphre — Arèn (mâle ou arsenic?).
Ensemble — cyclamen — chénice (mesure) — semences.
Argenté — sel — encens — pulvérisé.
Zizi nazé (Gingembre?) deux fois répété avec signes — mastic — résumé ou rassemblement.
Cœur — foie — estomac — signe.
25. Larynx — aloès — lunule ou sélénite — safran.
Poivre — arsenic — pyrèthre — Aromate?
Pulvérisez.

---

(1) Mp est ici pour B.

Planche VII.

ἐυζωμον ζ· σφόδραο ο· ἀνὴ δολον ατ· βολάνη ββ·
νίτρον ιη· ἄνος γθ· ὑὸς θ· ὡς ζ· ἡνὶ λ· ἔπι ·· ἐπ
ιι· παρὰ ω· ωὶ π· ῥίψον ξ· χαλκανθος χκ·
καλαμία κ· μέγα μ· μαγνησι μ· ὄρνις ρξ· κυ
5. δι κφ· ὕδωρ ζ· θυμίαμα θ· ἄνθος αθ· μόλιβδος
ρη· χαλκός ρ· λεπίδες λ· πελάγικ δα· λευκὸν
λε· κω· χ· φρικτὴς φ· πολιὸς ~· λουτρὸν λ·
μηλα ~· ξηρὸν ξ· φησὶν φη· νάρδος νφ· ῥίζα ρ·
ὀφθαλμοὶ οο· πρόπολιν ο· μακρὸν ~· χρυσὸς σ·
10. ἄσημος ς· θφ ου γ· γη ~· ὀστοῦν ~· χρόνος ✳· χφ
σε χ ~· νίτρον ιη· ὠνῶν ο· κ· γφ κ γφ γ· σπ
ρικὸν ιηρ· σμύρνον μυρ· σελήνη ση· πολυπόδιν
πλπ· σκαμωνία σκχ· λούρμον γρ· ἀγαρικὸν αρ·
κολοκυν κθ· ἐπιθύμιον θπ· ἀμω αη· χαλβάνη
15. λλ· σμύρνη σμυρ· λάβανον λδ· ἄμιλλον αμ· κα
ρυόφυλλον κφ· μόσχος μς· μοσχοκάρυδον μδ·
ἄμπαρ αμπ· κρόκ κ· ἀκάλεφα λς· γαλαγκὰ πλ·
μέμπρον μπ· κάρδαμον κρ· ἔλαιον ῃ· ἀξαίμην
αξ· οἶνον οι· ἐφημερίδ μ· ὁ πο πάνακος πππ·
20. κρίνεὶ κμ· μολέον μο· κεραὶν κφλ· σπρικὸν σκ·
ὅρκος λκ· φοῦ γ· πάχνη πλθ· βρικύνιον
υκ· μύδι μ· πικρὴ πκ· πολέ πι· περσὶν
πῆ· ὑσκίαμος ος· μίκον μι· σελήνο πρμ
πγ· κάμφορα φκ· κουκουμάριον μκ· φύλ
25. φ· ἀέρας ς· καρπὸς κο· πρῶ πρ· ῥίλαιον ο
πν· σάχαρ σα· ἀνὴ ακ· κικίδιον κκ· μάγδα

Planche VII, folio 18 du manuscrit, recto.

Roquette (eruca) — tout à fait — antidote — plante.
Natron — homme — fils — comme — si — il est (deux signes).
De ou de la part de — sur — triturer — Couperose.
Cathmie ou cadmie — grand — magnésie — oiseau — ortie.
5. Eau — encens — fleur — plomb (signe double).
Cuivre — écailles ou écorces — Pétasite (plante) — blanc.
Humus, terre — frisson ou arcane — fleuve — bain.
Pommes — sec — on dit — nard — racine.
Yeux — arrondis — long — or.
10. Asemos — soufre — terre — ciel — temps.
Terrestre — natron — dans le — et — car — et car.
Séricon — fruit du myrte — lune — polype (ou fougère).
Scammonée — marrubium (?) — agaric.
Coloquinte — fleur de thym — amome — galbanum.
15. Myrrhe — Ladanum (gomme aromatique) — amidon (farine).
Clou de girofle — musc — noix muscade.
Ambre — safran — acacia — galanga.
Momion (bitume) — cardame — huile — axonge.
Vin — décoction — opoponax.
20. Lis — rue des bois — corne? — soie ou pigment rouge.
Arcos, plante? (1) — valériane — stachys — véronique.
Meum (ombellifère) — coagulum, lait caillé — une fois — pêche (?)
Jusquiame — pavot — semence de lune.
Camphre — concombre — feuille.
25. Air — fruit — lit? — chaux.
Sucre — farine — ricin — manne (le signe est à la page suivante).

---

(1) Voir Salmasius, *de Homonymis Hyles Iatricæ*, p. 52, a, C. — Dioscoride, *Matière médicale*, Livre IV, Cha CIV et CV.

λάωον ϛ : αἰθάλα μ μ · ὠκυανός · ο :

ὄνυξ · σανδάλιν σαν · ῥέον ρ ξύλ
ξυλ · ῥοδόταμον ρδ · ῥοῦ γ · βρόμος βρ
λυμφία λ · δρακοντία δρ · λίθος λθ · αἷμα
ἡλίης αἷματι · πύρσιν πυρ : ἄλως, κρόνου
5. νου · ὀμόλυβδος · ζ · ὀκαστίρος · θ · ὀστίδιρος · δ
ὀχρυός · ο · ὀχαλκός · ω · ὑδραφύρος · ϟ · ὀάφυρος
θ · νίτρον ν · μερικόν με · ἀλόρον χρ · πρός
τιπ · ὑδράφυρος δ · ὕμιον ϟ · ὕδωρ · θεῖον ζ ·
χυλός χ · μέροιμ · χύνεσον χ · λίβανος ζ · πύρι τ
10. πε · χαλκάνθος χ · λί λ · πέλαφλος δ · ὀσφία · ὀκύα
θος κ · γραμμ · ὀκολλίαν κ · ὀβολός = · ἡμι
μυ χυ · ὀβολὸς ὁ ὕμιον ζ · ὀρίβλιος τ · ὀβολός
δύο ÷ · ὀχύμε χ · ὀβολὸς τρᾶς ϛ · ὁ κέρας κε ·
ὀβολὸς πέλαφλος ζ · ὁ ὀλκὴ λ · ὁ δραχμὴ ξ · ὁ ου
15. κοκκίνιον κχ · ὀξέος ζ · ὀλκὸς χα · ὁ κο
λόκυκ · ὀστατὴρ βτ · ὁ δεκάριον δ · χαλκῶν ρρ ·
ὀκύαμος κυ · χαλκῶν ις κ · ὀθέρμος θ · καθ μ κ ·
ὀνόμωνος ν · ὀμοῦ οο · ἡ ὁλκὴ χχ · ἁλὸς ϟα · ὀ
χαμὸς χ · μίσεως με · μέρος μ · κεπαυμῶν κ · ἡ
20. μιμίθιον ψ · ἀστέρια ατ · λιθάφυρος υλ · πίμη
ὁμ · ἀροπίλη ⊙ · πυρίτης ⋈ · λωῦ ἀρσενικῶν α ·
σίδηρος λ · σανδαράκη θ · λεπτὸς λ · ἀφύρος σ ·
χάλκανθος κ · καρδία ϟ · μακρῶν = · πέλαρον π ·
σμύριος σμ ??? · οἰδὲ μυρρά · σεμνὸν σ · πέριξ
25. π · ἀνθρὶ ανξ · ἐυζωνὸν · πολυπόδιον πτ · πε
λινοῦ πε · ὄρνιθια ⊙ · μυάριον χ · μυχίου λε ·
λοιρέου χδ · πυθὴν π · ξυρ ξ : —

Planche VIII, folio du manuscrit, verso.

(En haut et hors ligne) pulvérisé — vapeurs condensées — océan. — le pompholix? (signe seul) — santal — rhubarbe — aloès.
Miel rosat — sumac — avoine.
Grande centaurée — serpentaire — pierre — hématite (deux fois, sans signe).
Myrte — autre liste (les signes précèdent ici les mots) — le plomb.
5. de Saturne — l'étain — le fer.
L'or — le cuivre — le mercure — l'argent.
(Puis les mots précèdent de nouveau les signes) — soufre — natron — fraction — vert — du côté de.
Mercure — demi — eau — soufre.
Chyle — divisc — fais fondre — livre — pyrite.
Couperose — livre — quatrième ou quart d'once — le cyathe
10. (mesure de poids).
Scrupule (poids) — cuillerée (mesure) — obole — chême (mesure de capacité).
Demi-obole — triblios ou cotyle (mesure de capacité) — deux oboles — chénice (mesure) — trois oboles — la corne (tiers d'obole) — quart d'obole — le poids — la drachme.
15. Cuillerée (mesure) — le setier — le cuivre (monnaie) — la cotyle.
Le statère — le denier — les cuivres.
La fève (mesure) — chalcite ou calamine — le chaud — cathmie (pour cadmie).
Le premier jour du mois — ensemble — la bile — le sel.
Le suc — couperose jaune (misy) — partie — calciné.
20. Céruse — semence — litharge — antimoine.
Ronde — pyrite — arsénicaux.
Fer — sandaraque — écorce ou écaille — argent.
Couperose — cœur — des longueurs (?) — final.
Emeri — ..... (?) — vénérable — sur (deux signes).
25. Brasier — vie heureuse — polype ou fougère.
Volatil — oiseaux — oison — champignon.
Porcin — désirable — sec.

Quelques mots, en finissant, sur la date à laquelle remontent les signes que nous venons de reproduire. Les signes des planètes figurent déjà dans les papyrus astronomiques du Louvre, qui remontent au temps des Antonins; ainsi que dans ceux de Leyde, un peu plus récents. Dans ces derniers, ils sont en outre appliqués à des noms de plantes et de minéraux, comme dans nos manuscrits. Certains autres signes, celui de l'eau par exemple, sont des hiéroglyphes, et le nom d'Osiris (*Pl. VI,* lig. 7) était employé, d'après Stéphanus (*Origine de l'Alchimie,* p. 32), pour désigner le plomb et le soufre (même signe pour ces deux corps, *Pl. V,* lig. 11) chez les Égyptiens; dans notre *Pl. VI,* il rappelle aussi un signe spécial de l'or, situé plus bas (*Pl. VI,* lig. 19).

Les signes de matière médicale sont plus modernes que ceux des métaux et des planètes. Je ne les ai pas trouvés, par exemple, dans les pages reproduites par Lambecius (*Comm. de Biblioth. Cœs.*, Liv. II, p. 135 et suivantes) et par Montfaucon (*Paléographie grecque,* p. 202); d'après un manuscrit célèbre de Dioscoride, écrit vers la fin du ve siècle pour Juliana Anicia, fille d'Olibrius, l'un des derniers empereurs d'Occident ([1]). Mais le manuscrit 2325 de la Bibliothèque nationale (fin du XIIIe siècle) reproduit mot pour mot et signe pour signe une partie de la liste du manuscrit 2327, depuis la ligne 3 de la *Pl. V* jusqu'à la ligne 19 de la *Pl. VI.* Ceci montre que les listes se transmettaient sans changements, car il est facile de reconnaître que les deux manuscrits n'ont pas été copiés l'un sur l'autre.

([1]) LAMBECIUS, p. 222; MONTFAUCON, p. 204. Le nom même de Juliana figure dans la liste du manuscrit de Saint-Marc, *Pl. III,* avant-dernière ligne, p. 388 du présent Volume.

SUR LE POINT DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS SALINES;

PAR M. F.-M. RAOULT,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Grenoble.

J'ai, dans un Mémoire précédent (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. II, 1884), donné les abaissements du point de congélation produits dans l'eau, par cinquante sels neutres ou acides, formés par divers métaux monoatomiques ou biatomiques. Ces résultats, quoique assez peu concordants, me paraissaient alors rentrer dans la *loi générale*. Tel n'a pas été l'avis de a Commission qui a bien voulu examiner mon travail; et son éminent Rapporteur, M. Debray (1), tout en portant sur l'ensemble un jugement favorable et qui m'honore beaucoup, a fait à cet égard des réserves expresses.

J'ai donc repris la partie de mes recherches relatives aux sels dissous dans l'eau, en m'efforçant de l'éclaircir par des expériences plus variées et plus nombreuses encore; et, comme on devait s'y attendre, j'ai été conduit ainsi à modifier sensiblement mes premières impressions.

Je présenterai successivement les résultats relatifs aux sels des métaux monoatomiques, biatomiques et polyatomiques; puis j'essayerai d'en déduire la signification générale.

SELS DES MÉTAUX MONOATOMIQUES.

Les sels neutres des métaux monoatomiques ont été, dans le Tableau ci-après, divisés en plusieurs groupes, d'après l'atomicité de leur radical métalloïdique ou électronégatif.

---

(1) *Voir* le *Rapport* fait sur un Mémoire de M. Raoult, au nom d'une Commission composée de MM. Cahours, Berthelot et Debray, rapporteur (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 15 octobre 1883).

Il aurait fallu, logiquement, mettre les sels acides à côté des sels neutres de même genre; mais, pour faire ressortir certains faits intéressants, il m'a paru préférable de placer les sels acides parmi les sels neutres renfermant le même nombre d'atomes de métal alcalin. Voici les résultats.

	Formules.	Poids moléculaires M.	Abaissements du point de congélation A (1).	Abaissements moléculaires M × A.
PREMIER GROUPE. — *Sels monométalliques.*				
Azotate de potassium.....	K, AzO^3	101	0,305	30,8
» de sodium.....	Na, AzO^3	85	0,396	33,7
» d'ammonium.....	Am, AzO^3	80	0,400	32,0
» d'argent.....	Ag, AzO^3	170	0,174	29,6
Chlorate de potassium	K, ClO^3	122,5	0,269	33,0
Perchlorate d'ammonium.....	Am, ClO^4	117,5	0,252	29,7
Iodate de sodium.....	Na, IO^3	198	0,153	30,3
Permanganate de potassium..	K, MnO^4	158,2	0,197	31,3
Hypochlorite de sodium.....	Na, ClO	74,5	0,454	33,9
Formiate de potassium.....	K, CHO^2	84	0,419	35,2
Acétate de potassium.....	$K, C^2H^3O^2$	98	0,352	34,5
» de sodium.....	$Na, C^2H^3O^2$	82	0,390	32,0
Chlorure de potassium.....	KCl	74,5	0,451	33,6
» de sodium	$NaCl$	58,5	0,600	35,1
» de lithium.....	$LiCl$	42,5	0,866	36,8
» de cœsium.....	$CsCl$	159,5	2,211	33,6
» d'ammonium.....	$AmCl$	53,5	0,650	34,8
Bromure de potassium.....	KBr	119	0,295	35,1
Iodure de potassium.....	KI	166	0,212	35,2
Bi-iodure de potassium.....	KI^2	293	0,116	34,2
Iodure de triméthyléthylammonium.....	AzC^5H^{14}, I	215	0,160	34,4
Cyanure de potassium	KCy	65	0,495	32,2
Sulfocyanure de potassium...	$KCyS$	97	0,342	33,2
Sulfhydrate de sodium.....	Na, H, S	56	0,648	36,3

(1) Pour 1gr de sel dans 100gr d'eau.

	Formules.	Poids moléculaires M.	Abaissements du point de congélation A (1).	Abaissements moléculaires M × A.
Sulfhydrate d'ammonium.....	Am, H, S	51	0,703	35,9
Sulfite monopotassique.....	K, H, SO^3	120	0,270	32,5
Sulfate »	K. H, SO^4	104	0,334	34,8
Tartrate monosodique.....	Na, H, $C^4H^4O^6$	172	0,181	31,2
Phosphite monosodique.....	Na, H, PhO^3H	104	0,307	32,0
Arséniate monopotassique....	K, H^2, AsO^4	180	0,168	30,2
Orthophosphate monosodique	Na, H^2, PhO^4	120	0,225	27,0
Citrate monosodique.....	Na, H^2, $C^6H^5O^7$	214	0,125	26,8
Deuxième groupe. — *Sels bimétalliques.*				
Hyposulfite de sodium	Na^2, S^2O^3	158	0,285	39,9
Sulfite de potassium.....	K^2, SO^3	158	0,285	45,1
Sulfate de potassium.....	K^2, SO^4	174	0,224	39,0
» de sodium	Na^2, SO^4	142	0,249	35,4
» d'ammonium.....	Am^2, SO^4	132	0,280	37,0
Séléniate d'ammonium.....	Am^2, SeO^4	178	0,215	38,6
Chromate de potassium.....	K^2, CrO^4	194,5	0,200	38,9
Bichromate de potassium.....	K^2, Cr^2O^7	298	0,146	43,7
Tungstate de soude.....	Na^2WO^4	294	0,148	43,6
Carbonate de potassium.....	K^2, CO^3	138	0,303	41,8
» de sodium.....	Na^2, CO^3	106	0,380	40,3
Oxalate de potassium.....	K^2, C^2O^4	166	0,271	45,0
Tartrate de potassium.....	K^2, $C^4H^4O^6$	226	0,160	36,3
Nitroprussiate de sodium	Na, $FeCy^5AzO$	262	0,179	46,8
Phosphite bisodique.....	Na^2, PhO^3H	126	0,327	41,2
Orthophosphate bisodique...	Na^2, H, PhO^4	166	0,260	37,0
Citrate bisodique.....	Na^2, H, $C^6H^5O^7$	236	0,161	38,1
Troisième groupe. — *Sels trimétalliques.*				
Phosphate trisodique.....	Na^3, PhO^4	164	0,298	48,9
Citrate trisodique.....	Na^3, $C^6H^5O^7$	258	0,186	48,0
Ferricyanure de potassium...	K^3, $FeCy^6$	329,3	0,144	47,4
Cobalticyanure de potassium.	K^3, $CoCy^6$	331,8	0,146	48,4

(1) Pour 1gr de sel dans 100gr d'eau.

	Formules.	Poids moléculaires M.	Abaissements du point de congélation A (1).	Abaissements moléculaires M × A.
Quatrième groupe. — *Sels tétramétalliques.*				
Pyrophosphate de sodium...	Na^4, Ph^2O^7	266	0,172	45,8
Ferrocyanure de potassium..	$K^4, Fe\,Cy^6$	422	0,110	46,3
Cinquième groupe. — *Sels hexamétalliques.*				
Mellitate de potassium.....	$K^6, C^{12}O^{12}$	570	0,084	48,0

Je n'ai pas fait figurer dans cette liste les sels qui, comme le borax et le sulfure de sodium, se décomposent dans l'eau; les résultats relatifs à ces sortes de sels seront examinés ci-après (p. 420).

Le Tableau précédent montre que *les différents sels d'un même groupe, c'est-à-dire renfermant le même nombre d'atomes métalliques dans leur molécule, présentent à peu près le même abaissement moléculaire de congélation.*

Le *premier groupe* comprend tous les sels alcalins neutres ou acides dont la molécule renferme un *seul atome* de métal. Les sels de ce premier groupe ont leurs abaissements moléculaires de congélation toujours compris entre 27 et 36. Les rares abaissements qui descendent jusqu'à 27 appartiennent à des sels diacides. La moyenne des abaissements moléculaires des sels neutres de ce groupe est de 33,4. Les hydrates des métaux monoatomiques, qui ont tous un abaissement moléculaire voisin de 35 (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. II, 1884) appartiennent évidemment à ce premier groupe.

Le *deuxième groupe* comprend les sels alcalins dont la molécule renferme *deux atomes* de métal. L'abaisse-

(1) Pour 1gr de sel dans 100gr d'eau.

ment moléculaire y est toujours voisin de 40, du moins pour les sels que l'eau ne décompose pas.

Le *troisième groupe* contient les sels alcalins dont la molécule renferme *trois atomes* de métal électropositif; son abaissement moléculaire est de 48.

Le *quatrième groupe* contient les sels alcalins dont la molécule renferme *quatre atomes* de métal alcalin. L'abaissement moléculaire y est toujours très rapproché de 47.

Le *cinquième* et dernier groupe renferme uniquement le *mellitate de potassium*. Parmi les sels qui renferment *six atomes* de métal alcalin dans leur molécule, c'est en effet le seul dont la formule soit bien établie et qui ne se décompose pas dans l'eau; son abaissement moléculaire est 48.

On voit donc, en définitive, que l'abaissement moléculaire de congélation des sels alcalins augmente avec le nombre d'atomes de métal contenus dans leur molécule, mais seulement jusqu'à une certaine limite voisine de 48. Cette limite est atteinte dès que les sels alcalins renferment trois atomes de métal.

L'hydrogène étant considéré comme un métal monoatomique, il est intéressant de rechercher jusqu'à quel point les sels d'hydrogène, c'est-à-dire les acides hydratés, suivent les règles qui viennent d'être énoncées.

L'abaissement moléculaire de congélation des acides *forts* ne diffère pas beaucoup de l'abaissement des sels alcalins neutres formés par ces mêmes acides; c'est ce que montrent les nombres ci-après (*Ann. de Chim. et de Phys., loc. cit.*).

				Différence.
HCl.....	36,7	KCl.....	33,6	+3,1
H, ClO^3.....	36,4	K, ClO^3.....	33,0	+3,4
H, AzO^3.....	35,8	K, AzO^3.....	30,8	+5,0
H^2, SO^4.....	38,2	K^2, SO^4.....	39,0	—0,8
H^3, PhO^4.....	42,9	Na^3, PhO^4....	48,9	—6,0

La différence entre l'abaissement moléculaire d'un acide fort et celui du sel alcalin qu'il engendre est donc toujours assez faible et de sens variable. Avec les acides monobasiques, elle est en faveur de l'abaissement des acides et sensiblement égale à 4. Avec les acides bibasiques, elle est à peu près nulle. Avec les acides polybasiques, elle est en faveur de l'abaissement des sels. Ces différences peuvent s'expliquer. Si les acides forts, en dissolution étendue, sont réellement combinés avec un grand nombre de molécules d'eau, leur abaissement moléculaire rapporté à la molécule non hydratée est trop grand. Si certains sels alcalins neutres, à acides polybasiques, se décomposent partiellement dans l'eau, comme le phosphate de soude (Berthelot, *Méc. chim.*, t. II, p. 272), leur abaissement moléculaire est trop fort. Ainsi, d'une part, les écarts ne sont pas très grands, et, d'autre part, on peut croire qu'ils ne sont qu'apparents. On doit donc admettre que les acides *forts*, au point de vue qui nous occupe, suivent les mêmes règles générales que les sels alcalins.

Les abaissements moléculaires des acides *faibles* sont, au contraire, toujours notablement inférieurs aux abaissements des sels alcalins correspondants. On a, par exemple :

				Différence.
HCy.....	19,4	KCy.....	32,2	— 12,8
$H, C^2H^3O^2$....	19,0	$K, C^2H^3O^2$...	34,5	— 15,5
H^2, C^2O^4.....	23,2	K^2, C^2O^4.....	45,0	— 21,8

Ces différences énormes résultent de ce que les acides faibles présentent toujours un abaissement moléculaire anormal (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. II, p. 114), c'est-à-dire trop faible de près de moitié, comme si la plupart de leurs molécules étaient soudées deux à deux; tandis que leurs sels alcalins ne le font jamais. Leur cause réside donc dans une différence de constitution des molécules dissoutes; et l'on peut dire, en définitive,

que *les acides et les sels alcalins correspondants, lorsqu'ils existent en dissolution dans des états comparables, modifient le point de congélation de l'eau à peu près de la même manière.*

SELS DES MÉTAUX BIATOMIQUES.

J'ai trouvé, pour les abaissements du point de congélation des dissolutions aqueuses des sels des métaux biatomiques, les résultats ci-après :

	Formules.	Poids moléculaires M.	Abaissements du point de congélation A (1).	Abaissements moléculaires M × A.
Chlorate de baryum.....	$Ba, 2ClO^3$	304	0,145	44,1
Azotate de baryum.....	$Ba, 2AzO^3$	261	0,155	40,5
» de strontium.....	$St, 2AzO^3$	211	0,195	41,2
» de cuivre.....	$Cu, 2AzO^3$	187,2	0,244	45,7
» de plomb.....	$Pb, 2AzO^3$	331	0,113	37,4
Hypophosphite de baryum...	$Ba, 2PhH^2O^2$	267	0,190	50,7
Formiate de baryum	$Ba, 2CHO^2$	227	0,215	49,0
Acétate de baryum.....	$Ba, 2C^2H^3O^2$	255	0,193	49,2
» de magnésium	$Mg, 2C^2H^3O^2$	142	0,344	48,9
» de cuivre.....	$Cu, 2C^2H^3O^2$	181	0,171	31,1
» de plomb.....	$Pb, 2C^2H^3O^2$	325	0,068	22,2
Iodure de baryum.....	Ba, I^2	391	0,130	51,0
Chlorure de baryum.....	$BaCl^2$	208	0,233	48,6
Chlorure de strontium.....	St, Cl^2	158,4	0,320	50,7
» de calcium.....	Ca, Cl^2	111	0,420	46,6
» de magnésium.....	Mg, Cl^2	95	0,514	48,8
» cuivrique.....	Cu, Cl^2	134,2	6,360	48,4
» mercurique.....	Hg, Cl^2	371	0,076	20,5
Cyanure mercurique	Hg, Cy^2	252	0,069	17,5
Hyposulfate de baryum.....	Ba, S^2O^6	297	0,075	22,0
Sulfate de magnésium	Mg, SO^4	120	0,160	19,2
» de zinc.....	Zn, SO^4	161	0,112	18,2
» de cuivre.....	Cu, SO^4	159,2	0,113	18,0

(1) Pour 1gr de sel dans 100gr d'eau.

	Formules.	Poids moléculaires M.	Abaissements du point de congélation A (1).	Abaissements moléculaires M × A.
Chromate de magnésium.....	Mg, CrO^4	140,2	0,139	19,5
Succinate de magnésium.....	$Mg, C^4H^4O^4$	140,0	0,171	23,9
Malate de baryum.....	$Ba, C^4H^4O^5$	269	0,075	20,1
» de magnésium	$Mg, C^4H^4O^5$	156	0,124	19,3
Emétique.....	$K, SbO, C^4H^4O^6$	335	0,055	18,4
Citrate de magnésium	$Mg^3, 2C^6H^5O^7$	450	0,022	10,0
Cobalticyanure de baryum...	$Ba^3, 2CoCy^6$	840,6	0,063	52,6

L'inspection de ce Tableau donne lieu aux observations suivantes :

Les abaissements moléculaires des sels des métaux biatomiques ne dépassent point 53.

Les abaissements moléculaires des sels des métaux biatomiques, formés par un même acide fort, monobasique ou bibasique, sont sensiblement égaux. Pour les sels formés par les acides faibles et les bases faibles, il y a souvent des écarts considérables et tout à fait comparables à ceux que présentent ces acides faibles et ces bases faibles, lorsqu'ils sont libres (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. II, p. 122).

Les sels des métaux biatomiques, à acides tribasiques, présentent des abaissements moléculaires très irréguliers. Ainsi, le citrate de magnésium donne 10, et le cobalticyanure de baryum 52,6. Ces écarts résultent probablement de ce que les véritables formules de ces composés ne sont pas celles que nous avons admises.

Laissant donc de côté les sels formés par les acides dont l'atomicité est supérieure à 2, aussi bien que les sels dont l'acide et la base sont tous les deux faibles, on remarque ce qui suit :

(1) Pour 1gr de sel dans 100gr d'eau.

Tous les sels neutres, résultant de l'action des acides monobasiques *sur les oxydes des métaux alcalino-terreux et terreux biatomiques, produisent un abaissement moléculaire de congélation compris entre* 41 *et* 48; *moyenne* 45. Les hydrates des métaux biatomiques qui, comme nous l'avons dit (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. II, p. 51), ont un abaissement moléculaire voisin de 48, ne font pas exception à cette règle.

Tous les sels neutres, résultant de l'action des acides bibasiques *sur les mêmes oxydes, produisent un abaissement moléculaire de congélation compris entre* 18 *et* 22; *moyenne* 20.

Il existe, entre ces résultats et ceux qui se rapportent aux sels alcalins, une relation très simple : *Toutes les fois que, dans la molécule d'un sel à acide monobasique ou bibasique, supposée dissoute dans* 100gr *d'eau,* 1 *atome d'un métal alcalino-terreux ou terreux biatomique est remplacé par une quantité équivalente* (*c'est-à-dire par* 2 *atomes*) *d'un métal monoatomique, l'abaissement du point de congélation s'augmente d'une quantité à peu près constante, voisine de* 21. C'est ce que montre le Tableau suivant :

				Différences.
Ba, 2HO	49,7	2(K, HO).....	70,6	20,9
Ba, 2ClO³.....	44,1	2(K, ClO³).....	66,4	22,3
Ba, 2AzO³....	40,5	2(K, AzO³)....	61,6	21,1
Ba, 2PhH²O²..	50,7	2(K, PhH²O²)..	72,2	21,5
Ba, 2C²H³O²..	49,2	2(K, C²H³O²)..	69,0	19,8
Ba, Cl².....	48,6	2(K, Cl).....	67,2	18,6
Ba, I².....	51,0	2(K, I).....	70,4	19,4
Mg, SO⁴	19,2	K², SO⁴.....	39,0	19,8
Mg, CrO⁴	19,5	K², CrO⁴	38,9	19,4
Mg, C⁴H⁴O⁴...	23,9	Na², C⁴H⁴O⁴...	45,1	21,2
Ba, C⁴H⁴O⁵ ...	20,1	K², C⁴H⁴O⁵....	41,9	21,8
		Différence moyenne.....		20,7

On peut encore exprimer ces résultats en disant : *Entre*

les abaissements à la congélation produits, dans 100^{gr} *d'eau, par les équivalents des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux de même genre, il y a une différence à peu près constante et voisine de* 10,5.

D'après cela, connaissant les abaissements moléculaires de congélation des sels neutres, formés par les métaux alcalino-terreux et terreux biatomiques avec les acides monobasiques et bibasiques, il est facile de calculer les abaissements des sels neutres formés par les mêmes acides avec les métaux alcalins, et inversement. La méthode donne même des résultats généralement satisfaisants pour les sels de tous les autres métaux biatomiques, pourvu que l'acide soit fort. Pour le chlorure mercurique, cependant, on trouve ainsi un nombre plus que double de celui que fournit l'expérience; et il faut conclure que la règle en question ne s'étend pas aux sels des métaux biatomiques de la dernière section de Thenard. Malgré cela, cette règle est encore applicable dans des limites assez étendues et assez bien définies pour rendre des services et, en particulier, pour contrôler les résultats.

SELS DES MÉTAUX POLYATOMIQUES.

Je n'ai donné, jusqu'à présent, aucun résultat relatif aux sels des métaux dont l'atomicité est supérieure à 2, parce qu'ils me paraissaient tous subir dans l'eau une décomposition plus ou moins avancée. La décomposition de ces sortes de sels a certainement lieu, la plupart du temps, dans les dissolutions aqueuses portées à l'ébullition, puisqu'elles déposent alors un oxyde ou un sous-sel à l'état insoluble. Elle se produit, même à froid, avec l'azotate stannique, et l'hydrate stannique s'en précipite presque complètement à la longue. L'acétate ferrique, en dissolution étendue, se décompose lentement à froid, en abandonnant un sous-sel qui parfois se précipite et parfois reste dissous en colorant le liquide en brun. Dès le début,

même, la diffusion sur le dialyseur en sépare de l'acide acétique libre et de l'hydrate ferrique soluble, ce qui semble indiquer une décomposition partielle et immédiate par la seule action de l'eau. D'après Graham, l'acétate neutre d'alumine se décompose dans l'eau en acétate basique soluble et en acide acétique libre (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXV). En est-il de même de tous les sels des métaux polyatomiques? Les faits suivants prouvent que non.

Si tous les sels des métaux polyatomiques se décomposaient partiellement dans l'eau, ils le feraient plus ou moins, suivant leur nature et suivant la proportion d'eau dissolvante. Par conséquent, ils produiraient des abaissements moléculaires de congélation variables pour chacun d'eux, et, dans tous les cas, très différents les uns des autres. Or, il n'en est pas ainsi, comme le montre le Tableau suivant :

	Formules.	Poids moléculaires M.	Abaissements du point de congélation A (1).	Abaissements moléculaires M × A.
Chlorure stannique.....	$SnCl^4$	260	0,370	96,3
Chlorure platinique.....	$PtCl^4$	339,2	0,085	29,0
Chlorure aluminique.....	Al^2Cl^6	268	0,481	129,0
Chlorure chromique (violet)..	Cr^2Cl^6	318	0,408	130,0
Chlorure ferrique.....	Fe^2Cl^6	325	0,356	129,0
Azotate aluminique.....	$Al^2, 6AzO^3$	283	0,458	130,8
Azotate chromique (violet)...	$Cr^2, 6AzO^3$	333	0,384	128,0
Acétate aluminique.....	$Al^2, 6C^2H^3O^2$	409	0,205	84,0
Acétate ferrique.....	$Fe^2, 6C^2H^3O^2$	466	0,124	58,1
Sulfate aluminique.....	$Al^2, 3SO^4$	343	0,129	44,4
Sulfate chromique (violet)....	$Cr^2, 3SO^4$	393	0,115	45,4
Sulfate ferrique.....	$Fe^2, 3SO^4$	400	0,115	46,0

Nota. — Les chlorures, azotates et acétates de sesquioxydes ont été obtenus par double décomposition, entre les sulfates de ces bases et les sels de baryte en dissolution titrée. Ils ont été employés dans la journée même de leur préparation.

(1) Pour 1gr de sel dans 100gr d'eau.

On voit que les sels de même genre et de composition analogue, formés par les métaux polyatomiques, présentent des abaissements moléculaires sensiblement égaux. Ceux qui font exception sont : le chlorure platinique et les acétates de sesquioxydes. Le chlorure platinique s'écarte de la règle générale comme le chlorure mercurique (p. 407), et sans doute comme tous les sels des métaux bi- ou polyatomiques de la dernière section de Thenard, à cause de la très grande faiblesse de la base. Les acétates s'en écartent également, comme nous l'avons déjà constaté pour les autres sels dont l'acide et la base sont tous les deux faibles; non seulement les abaissements moléculaires qu'ils produisent sont différents les uns des autres, mais encore ils sont très différents de ceux qui sont produits par les chlorures et les azotates des mêmes bases. Les chlorures et les azotates de sesquioxydes présentent le même abaissement moléculaire 129; et cet abaissement reste le même, comme je m'en suis assuré, avec des dissolutions renfermant, soit $\frac{1}{5}$, soit $\frac{2}{5}$ d'équivalent de sel pour 1000^{gr} d'eau. Les sulfates présentent également le même abaissement moléculaire 45,3, à $\frac{1}{45}$ près, bien qu'ils aient été dissous dans des quantités d'eau très différentes. Il est donc évident que *les sels de sesquioxydes, à acides forts, ne se décomposent pas dans l'eau froide,* comme le font les sels de sesquioxydes à acides faibles. Cette conclusion est corroborée par d'autres observations qui vont suivre.

ABAISSEMENTS RAPPORTÉS AUX ÉQUIVALENTS.

Si l'on compare entre eux les abaissements à la congélation produits, dans 100^{gr} d'eau, par les sels des métaux monoatomiques et polyatomiques de même genre, pris en quantité telle qu'ils renferment $1^{éq}$ d'acide, on remarque que leurs différences varient très peu avec la nature de l'acide, pourvu que cet acide soit fort.

Exemple :

					Différ.
$\frac{1}{6}(Al^2Cl^6)$	$\frac{129}{6}$	ou 21,5	KCl	33,6	12,1
$\frac{1}{6}(Al^2, 6AzO^3)$.	$\frac{129,8}{6}$	ou 21,6	K, AzO^3 ...	30,8	9,2
$\frac{1}{6}(Al^2, 3SO^4)$..	$\frac{44,4}{6}$	ou 7,4	$\frac{1}{2}(K^2, SO^4)$.	19,0	11,6
			Différence moyenne....		10,9

Cette différence moyenne 10,9 est très voisine de 10,5, chiffre qui représente, comme nous l'avons vu (p. 410), la différence entre les abaissements des sels alcalins et alcalino-terreux de même genre, rapportés à $1^{éq}$ dissous dans 100^{gr} d'eau. On peut donc dire, d'une manière générale :

Un équivalent d'un sel alcalin, étant dissous dans 100^{gr} *d'eau, si l'on y remplace le métal alcalin par une quantité équivalente d'un métal biatomique ou polyatomique, on diminue l'abaissement du point de congélation d'une quantité sensiblement constante et égale à* 10,5.

La substitution d'un acide bibasique à un acide monobasique, dans un sel, produit des effets analogues. Voici, pour le prouver, un tableau des abaissements à la congélation, produits dans 100^{gr} d'eau, par des poids de différents sels renfermant $1^{éq}$ d'acide :

				Différence.
$\frac{1}{2}(K^2, SO^4)$....	19,0	KCl	33,6	14,6
$\frac{1}{2}(Mg, SO^4)$...	9,6	$\frac{1}{2}(MgCl^2)$.....	24,4	14,8
$\frac{1}{2}(K^2, CrO^4)$..	19,4	KCl	33,6	14,2
$\frac{1}{2}(Mg, CrO^4)$..	9,7	$\frac{1}{2}(MgCl^2)$.....	24,4	14,7
$\frac{1}{2}(K^2, SO^4)$....	19,0	K, AzO^3	30,8	11,8
$\frac{1}{6}(Al^2, 3SO^4)$..	7,4	$\frac{1}{6}(Al^2, Cl^6)$.....	21,5	14,1
$\frac{1}{6}(Al^2, 3SO^4)$..	7,4	$\frac{1}{6}(Al^2 6AzO^3)$..	21,6	14,2
		Différence moyenne.....		14,0

On peut donc énoncer la règle suivante : *Un sel à acide monobasique fort, pris sous un poids tel qu'il ren-*

ferme un équivalent d'acide, étant dissous dans 100^{gr} *d'eau, si l'on y remplace l'acide monobasique par une quantité équivalente d'un acide bibasique fort, on diminue l'abaissement du point de congélation d'une quantité sensiblement constante voisine de* 14.

Cette règle cesse, en général, d'être exacte, quand il s'agit de sels à acides faibles.

ABAISSEMENTS PARTIELS DES RADICAUX.

Les relations précédentes montrent que *chaque radical conserve, dans tous les sels où il entre, à peu près le même rôle et la même constitution, et qu'il exerce, sur l'abaissement de leur point de congélation, une influence toujours la même et presque indépendante du nombre et de la nature des autres radicaux auxquels il peut être uni.* En d'autres termes, tout se passe comme si l'abaissement moléculaire de congélation d'un sel était la somme des divers *abaissements partiels* produits par les radicaux métalliques et métalloïdiques, dont la théorie électrochimique y suppose l'existence.

L'abaissement moléculaire partiel d'un atome de métal alcalin, à l'état de combinaison, n'est pas exactement le même dans tous les sels. Le fait que l'abaissement moléculaire des sels de potassium, par exemple, ne dépasse pas 48, montre bien que les divers atomes de potassium qui s'introduisent successivement dans une même molécule saline y apportent des abaissements partiels de congélation de plus en plus faibles et nuls à la fin. Mais une telle variation n'a lieu que dans le cas exceptionnel où les atomes des métaux alcalins et de l'hydrogène typique sont plus de trois dans un même sel. Quant aux radicaux électronégatifs, ils peuvent s'accumuler dans les molécules salines, sans que leurs abaissements partiels diminuent d'une manière notable. Il y a donc lieu de chercher à déterminer la valeur ordinaire de ces abaissements.

Les sommes et les différences des abaissements partiels des radicaux salins ont été déterminées dans les pages qui précèdent. Il suffirait donc maintenant de connaître le rapport de deux d'entre eux, pour qu'il fût possible de calculer leur valeur absolue. Ce rapport n'est donné par aucune expérience directe, mais il est possible de le déduire de l'hypothèse suivante, qui est la plus simple et la plus générale qu'on puisse faire à ce sujet. Cette « hypothèse » consiste à supposer qu'*il y a un rapport constant entre les abaissements partiels des radicaux électropositifs et électronégatifs de même atomicité ;* de sorte que l'on a, par exemple :

$$\frac{\text{Ab}^t \text{ de K}}{\text{Ab}^t \text{ de Cl}} = \frac{\text{Ab}^t \text{ de Mg}}{\text{Ab}^t \text{ de SO}^4}.$$

Cette relation conduit à la suivante :

$$\frac{\text{Ab}^t \text{ de Mg}}{\text{Ab}^t \text{ de SO}^4} = \frac{\text{Ab}^t \text{ de K} - \text{Ab}^t \text{ de } \frac{\text{Mg}}{2}}{\text{Ab}^t \text{ de Cl} - \text{Ab}^t \text{ de } \frac{\text{SO}^4}{2}}.$$

Or, comme nous l'avons établi précédemment (p. 410 et 413) :

$$\text{Ab}^t \text{ de K} - \text{Ab}^t \text{ de } \frac{\text{Mg}}{2} = 10,5$$

et

$$\text{Ab}^t \text{ de Cl} - \text{Ab}^t \text{ de } \frac{\text{SO}^4}{2} = 14.$$

Par suite,

$$(\alpha) \qquad \frac{\text{Ab}^t \text{ de Mg}}{\text{Ab}^t \text{ de SO}^4} = \frac{10,5}{14}.$$

Mais l'abaissement moléculaire de Mg, $SO^4 = 19$, c'est-à-dire que

$$(\beta) \qquad \text{Ab}^t \text{ de Mg} + \text{Ab}^t \text{ de SO}^4 = 19.$$

Des équations (α) et (β) on tire

$$\text{Ab}^t \text{ de Mg} = 8,1$$

et

$$\text{Ab}^t \text{ de SO}^4 = 10,9.$$

On peut, en procédant exactement de la même manière, obtenir les abaissements partiels du chlore et du sodium. On a, en effet,

$$(\gamma) \qquad \frac{\text{Ab}^t \text{ de Na}}{\text{Ab}^t \text{ de Cl}} = \frac{10,5}{14}.$$

D'autre part, l'abaissement moléculaire du chlorure de sodium est 35, c'est-à-dire que l'on a

$$(\delta) \qquad \text{Ab}^t \text{ de Na} + \text{Ab}^t \text{ de Cl} = 35.$$

Les équations (γ) et (δ) donnent

$$\text{Ab}^t \text{ partiel de Na} = 15$$

et

$$\text{Ab}^t \text{ » de Cl} = 20.$$

Par diverses considérations analogues à celles qui précèdent, et qu'il serait superflu de développer davantage, on arrive à établir les abaissements partiels de congélation de tous les radicaux des sels à acides monobasiques ou bibasiques. Ces abaissements se rapprochent tous beaucoup des nombres que nous venons de trouver pour quatre d'entre eux et conduisent au classement ci-après :

	Abaissements partiels.
Premier groupe : Radicaux électronégatifs monoatomiques (Cl, Br, OH, AzO^3, ...)	20
Deuxième groupe : Radicaux électronégatifs biatomiques (SO^4, CrO^4, ...)	11
Troisième groupe : Radicaux électropositifs monoatomiques (H, K, Na, ... AzH^4, ...)	15
Quatrième groupe : Radicaux électropositifs bi ou polyatomiques (Ba, Mg, ... Al^2, ...)	8

Il y a, entre ces nombres, des relations intéressantes sur lesquelles je reviendrai plus loin.

CALCUL DES ABAISSEMENTS MOLÉCULAIRES DES SELS.

Au moyen de ces quatre données seulement, il est possible de calculer l'abaissement moléculaire de congélation de la plupart des sels à acides forts et celui des bases fortes et des acides forts, avec un degré d'approximation plus grand qu'on ne pourrait le supposer. On trouve ainsi :

	Abaissements moléculaires		
	calculés.		observés.
K, HO	15 + 20	= 35	35,3
Ba, 2 HO	8 + 20 × 2	= 48	49,7
HCl	15 + 20	= 35	36,7
Na, Cl	15 + 20	= 35	35,1
Ba, Cl^2	8 + 40	= 48	48,6
Sn, Cl^4	8 + 20 × 4	= 88	96,3
Al^2, Cl^6	8 + 20 × 6	= 128	129,0
H, AzO^3	15 + 20	= 35	35,8
Na, AzO^3	15 + 20	= 35	34,0
Ba, 2 AzO^3	8 + 20 × 2	= 48	40,5
Al^2, 6 AzO^3	8 + 20 × 6	= 128	129,0
H^2, SO^4	15 × 2 + 11	= 41	38,2
K^2, SO^4	15 × 2 + 11	= 41	39,0
Mg, SO^4	8 + 11	= 19	19,0
Al^2, 3 SO^4	8 + 11 × 3	= 41	45,0

Les résultats observés et calculés s'accordent à $\frac{1}{10}$ près, bien que la comparaison porte sur les sels et les acides des types les plus différents. Cet accord prouve l'exactitude des abaissements partiels qui ont été adoptés et confirme l'hypothèse qui a servi à les calculer. Enfin, il met hors de doute le principe suivant, que nous avions déduit d'autres considérations : *L'abaissement moléculaire de congélation des sels, formés par les acides monobasiques et bibasiques forts, est sensiblement la somme des abaissements moléculaires partiels de leurs radicaux électropositifs et électronégatifs.*

Les sels neutres, formés par les acides dont la basicité est supérieure à 2, échappent à cette loi, pour des raisons qui restent à découvrir. Parmi ceux qui sont formés par des acides monobasiques ou bibasiques faibles, beaucoup font exception à la règle; mais les écarts peuvent s'expliquer, comme on va le voir, soit par la décomposition dans l'eau, soit par la condensation des molécules.

EXPLICATION DES ANOMALIES.

Les composés qui font exception, et dont l'abaissement moléculaire est plus faible que ne l'indiquent les règles précédentes, sont :

Ceux qui sont formés par des acides faibles et des bases faibles ;

Ceux qui sont formés par les métaux polyatomiques de la dernière section de Thenard, même quand l'acide est fort.

Voici le tableau général des abaissements moléculaires de congélation de ces sortes de sels, rapprochés des nombres théoriques :

	Abaissements moléculaires	
	calculés.	observés.
$Cu, 2\,C^2H^3O^2$	$8 + 40 = 48$	31,1
$Pb, 2\,C^2H^3O^2$	$8 + 40 = 48$	22,2
$H, C^2H^3O^2$	$15 + 20 = 35$	19,0
$Al^2, 6\,C^2H^3O^2$	$8 + 120 = 128$	84,0
$Fe^2, 6\,C^2H^3O^2$	$8 + 120 = 128$	58,1
$K, SbO, C^4H^4O^6$	$30 + 11 = 41$	18,4
$HgCl^2$	$8 + 40 = 48$	20,4
$PtCl^4$	$8 + 80 = 88$	29,0

Les différences sont donc considérables. On peut les expliquer en admettant que, pour les sels formés par un acide faible et une base faible, aussi bien que pour les métaux bi ou polyatomiques de la dernière section, l'abaissement moléculaire n'est que la moitié de l'abaissement

théorique; ou, en d'autres termes, en étendant à ces sortes de sels la règle établie pour les acides faibles et les bases faibles en liberté (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. II, p. 122).

Il suffit de rapprocher les nombres calculés et observés dans le Tableau ci-dessus, pour constater qu'il en est à peu près ainsi pour l'*acétate ferrique*, pour l'*acétate de plomb*, *l'acide acétique*, *l'émétique* et le *chlorure mercurique*.

Le même rapport, entre l'abaissement observé et l'abaissement théorique, se retrouve avec l'*acétate d'alumine*, si l'on tient compte de la décomposition qu'il subit dans l'eau. D'après Graham, le tiers de l'acide acétique devient libre dès que le sel est dissous dans beaucoup d'eau. S'il en est ainsi, l'abaissement produit par une molécule d'acétate d'alumine, dans 100gr d'eau, doit se calculer comme il suit :

$Al^2O, 4C^2H^3O^2$, abaissement théorique $\frac{1}{2}(8 + 80)$.....	44
$2(H, C^2H^3O^2)$, abaissement observé.....	38
Somme.....	82

Or, ce nombre 82, donné par le calcul, se confond sensiblement avec 84, fourni par l'expérience.

Quant au *chlorure platinique*, son abaissement moléculaire est le tiers de l'abaissement théorique, au lieu d'en être la moitié. On peut expliquer ce fait en admettant que, dans les dissolutions aqueuses, les molécules de ce composé sont exceptionnellement soudées 3 à 3.

A part ce dernier cas, trop spécial pour nous arrêter, on peut donc dire que *les anomalies, présentées par les sels dont l'abaissement moléculaire de congélation est trop faible, s'expliquent par la condensation 2 à 2 des radicaux de même nature.*

Les anomalies présentées par les sels dont l'abaissement moléculaire de congélation est plus fort que l'abaissement

calculé d'après les règles générales résultent d'une décomposition. Les plus remarquables sont relatives au *borax* e au *sulfure de sodium*. C'est ce qu'on voit ci-après :

	Abaissement moléculaire moyen des sels alcalins bimétalliques.	Abaissemen moléculaire observé.
Borax, Na^2, Bo^4O^7.....	40	66
Sulfure de sodium, Na^2, S.....	40	69,7

Ces deux sels possèdent donc des abaissements moléculaires beaucoup plus forts que les autres sels alcalins renfermant 2 atomes de métal. Cette anomalie s'explique fort bien.

On sait, par les expériences de M. Berthelot (*Mécanique chimique,* t. II, p. 222), que le borax se décompose dans l'eau en borate acide et en soude. L'abaissement produit par une molécule de borax dans 100^{gr} d'eau est donc la somme des abaissements produits séparément par chacun des corps qui résultent de sa décomposition, et se calcule aisément. En admettant, pour le borate acide de soude, l'abaissement moléculaire moyen des sels alcalins monométalliques, qui est 33,4 (p. 402), on a

		Abaissement moléculaire.
Borate acide de soude....	Na, H, Bo^4O^7	33,4
Soude.....	Na, Ho	36,2
	Somme.....	69,6

Ce nombre 69,6, qui représente l'abaissement théorique du mélange, se rapproche autant qu'on peut le désirer de 66, chiffre donné par l'expérience.

La Thermochimie nous a également appris (Berthelot, *Mécanique chimique,* t. II, p. 271 et 553; Thomsen, *Annales de Poggendorff,* t. CXL, p. 522) que le *sulfure*

de sodium se décompose dans l'eau en sulfhydrate et en soude caustique. L'abaissement produit par ce sel doit donc se calculer ainsi :

	Abaissement moléculaire.
Sulfhydrate de sodium Na, H, S.....	36,3
Soude caustique Na, H, O.....	36,2
Somme.....	72,5

Or, ce nombre 72,5 est très rapproché de 69,7 donné par l'expérience.

Toutes les anomalies s'expliquent donc, soit par la décomposition des sels dans l'eau, soit par la condensation de deux molécules salines en une seule, et l'on voit, en définitive, que les abaissements moléculaires des sels, si différents les uns des autres, puisqu'ils peuvent varier de 18 à 129, peuvent se calculer au moyen d'un très petit nombre de données et de lois générales fort simples.

RAPPORTS DES FAITS PRÉCÉDENTS AVEC LA LOI GÉNÉRALE DE CONGÉLATION.

On a vu, dans le présent Mémoire, que les abaissements moléculaires des sels dissous dans l'eau, à l'exception des sels des métaux polyatomiques, sont compris entre 18 et 50. C'est la confirmation d'un fait que j'ai déduit, il y a deux ans, de recherches encore incomplètes et qui, examiné dans son ensemble, m'avait conduit prématurément à la conclusion suivante : « Les abaissements moléculaires produits dans l'eau se groupent autour de deux nombres 37 et 18,5, dont l'un est double de l'autre; de sorte que la loi observée avec l'acide acétique, l'acide formique, la benzine, la nitrobenzine et le bibromure d'éthylène, se manifeste encore, quoique avec moins de netteté, lorsqu'on emploie l'eau comme dissolvant » (*Annales de*

Chimie et de Physique, 6e série, t. II, p. 85). En présentant le Tableau des résultats à l'appui de cette manière de voir, j'ai eu soin de faire remarquer (page 82) que « je n'y avais pas fait figurer les sels des métaux dont l'atomicité est supérieure à 2, parce qu'ils me paraissaient tous subir dans l'eau une décomposition plus ou moins avancée ». Autrement, les écarts auraient été beaucoup plus grands. Malgré cela, la conclusion, rappelée ci-dessus, était un peu forcée. Les différences qui existent entre les abaissements moléculaires des sels des métaux monoatomiques et biatomiques sont réellement trop grandes, comme M. Debray l'a fait observer (*Rapport précité*) pour qu'on soit autorisé à en prendre la moyenne, et ils ne sont pas de nature à démontrer que la *loi générale de congélation* s'applique aux sels dissous dans l'eau. En réalité, elle ne s'y applique pas, et c'est à l'étude approfondie, logiquement faite en dernier lieu, des abaissements produits dans l'eau par les sels des métaux polyatomiques, qu'il était réservé de le démontrer complètement.

Cette étude nous apprend que l'abaissement moléculaire partiel des radicaux électronégatifs monoatomiques, tout en s'affaiblissant quelquefois à mesure qu'ils se réunissent en plus grand nombre dans une même molécule saline, ne paraît jamais inférieur à 20, de sorte que, si l'on désigne par x l'atomicité d'un métal polyatomique (la quantité x étant un nombre entier égal ou supérieur à 2), l'abaissement du chlorure ou de l'azotate de ce métal doit être voisin de $20 \times x + 8$. Si x pouvait croître indéfiniment, l'abaissement moléculaire du sel augmenterait lui-même indéfiniment; et, puisqu'il n'y a pas de limite nécessaire à l'atomicité des radicaux électropositifs, il ne doit pas y en avoir non plus à l'abaissement moléculaire des sels formés par ces radicaux. En d'autres termes, il n'y a pas d'abaissement *maximum* pour les sels dissous. Comme il n'y a pas d'abaissement *maximum* pour les sels

dissous dans l'eau, la *loi générale de congélation*, qui est relative à ce *maximum*, ne peut évidemment pas leur être applicable.

On se rappelle que la *loi générale de congélation* consiste en ce que « *il y a dans chaque dissolvant un abaissement moléculaire* maximum *de congélation... L'abaissement* maximum, *qui résulte de l'action de* 1 *molécule dissoute dans* 100 *molécules dissolvantes, ne varie que de* 0°,59 *à* 0°,65, *moyenne* 0°,63, *et est par conséquent le même dans tous les dissolvants* » (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. II, p. 91). Elle se vérifie dans un trop grand nombre de cas, et elle a trop le caractère d'une loi naturelle pour qu'on puisse croire que les composés salins, dissous dans l'eau, y échappent absolument. Les résultats précédents font supposer, à première vue, qu'elle est applicable aux radicaux constitutifs des sels ; examinons de plus près jusqu'à quel point il en est ainsi.

Tout d'abord, il est à remarquer qu'il y a un *maximum* pour l'abaissement moléculaire partiel des radicaux salins. Ce maximum, qui est produit par les radicaux électronégatifs monoatomiques, est de 20,3. Il se confond avec l'abaissement moléculaire des matières organiques et des composés qui n'ont pas la constitution saline. Voilà donc une première manifestation de la loi générale dans les effets produits par les radicaux.

Les abaissements partiels des radicaux électronégatifs biatomiques sont voisins de 11. Or, ce nombre est sensiblement la moitié de 20,3, chiffre qui représente l'abaissement partiel moyen des radicaux monoatomiques de même polarité. La même relation existe, nécessairement, entre les abaissements partiels des radicaux métalliques, monoatomiques et biatomiques. On retrouve donc, entre les abaissements partiels des radicaux salins, la relation simple qui existe ordinairement entre les abaissements moléculaires

normaux et anormaux, déterminés dans un même dissolvant. Mais il est probable que cela arrive ici pour une raison particulière, résultant de ce que les radicaux biatomiques occupent, dans les chaînes moléculaires, une position centrale, peu favorable à l'exercice d'une action quelconque sur le milieu ambiant.

La *loi générale de congélation* ne se borne pas à dire qu'il y a un *maximum* pour l'abaissement à la congélation produit par 1 molécule dissoute dans 100 molécules dissolvantes; elle fixe la valeur de ce *maximum* au voisinage de 0°, 63. Nous allons examiner si cette valeur convient aux radicaux salins.

Pour calculer l'abaissement maximum produit par 1 molécule de radical dans 100 molécules d'eau, il faut diviser l'abaissement moléculaire *maximum* 20,3 par le poids moléculaire de l'eau, c'est-à-dire par 18. Or, on obtient ainsi un quotient égal à 1°,127, évidemment très éloigné de 0,63. La loi générale ne s'applique donc pas purement et simplement aux radicaux salins dissous dans l'eau; mais on peut la rendre valable, même à leur égard, au moyen d'une hypothèse très simple, et qui consiste à admettre que *les particules de l'eau liquide sont formées de 2 molécules chimiques*. Alors, en effet, le poids moléculaire du dissolvant devient 36 et, en divisant l'abaissement partiel *maximum* 20,3 par 36, on obtient pour quotient le nombre 0,56, qui n'est pas fort éloigné de 0,63 désigné par la théorie. Donc, moyennant cette hypothèse, on peut dire que la loi générale de congélation s'applique aux radicaux constitutifs des sels.

HYPOTHÈSE SUR LA CONSTITUTION DE L'EAU LIQUIDE.

A l'époque où je n'avais pas encore trouvé d'abaissement moléculaire supérieur à 47, pour les composés dissous dans l'eau, et où je me croyais autorisé à penser que

les sels suivaient la *loi générale,* j'ai été obligé d'admettre, pour expliquer la grandeur anormale de cet abaissement, que les molécules chimiques de l'eau liquide sont soudées quatre à quatre (*Annales de Chimie et de Physique,* 6° série, t. II, p. 92). Mais j'ai reconnu depuis que 47 n'est point l'abaissement moléculaire normal des corps, qui se dissolvent dans l'eau sans décomposition. Le véritable abaissement normal est celui qui est commun aux matières organiques et aux radicaux électronégatifs monoatomiques des sels; il est voisin de 20; et, comme on vient de le voir, il suffit, pour l'expliquer, d'admettre que les particules de l'eau liquide sont formées de deux molécules chimiques. Cette dernière hypothèse est, je pense, acceptable : elle est simple; elle ne diffère pas de celle qui est adoptée par les physiciens pour rendre compte des anomalies des densités de vapeurs; elle est conforme à celle que j'ai faite antérieurement à l'égard d'un certain nombre de substances en dissolution, pour expliquer pourquoi leur abaissement moléculaire est moitié de l'abaissement normal. Cette supposition, qui n'est en opposition avec aucun fait connu, est au contraire confirmée par la *contraction* que l'eau éprouve en passant de l'état solide à l'état liquide. Parmi les six dissolvants étudiés, l'eau est le seul qui présente ce phénomène de contraction, et c'est le seul aussi pour lequel nous soyons obligé d'admettre la condensation des molécules deux à deux. Si réellement la contraction qui accompagne la fusion correspond à la condensation de plusieurs molécules en une seule, tous les corps qui l'éprouvent doivent offrir, quand on les emploie comme dissolvants, la même anomalie que l'eau; l'avenir montrera s'il en est réellement ainsi.

CONSTITUTION SPÉCIALE DES SELS DISSOUS DANS L'EAU.

J'ai montré que l'abaissement moléculaire de congélation des composés salins s'accroît proportionnellement au nombre des éléments électronégatifs, qui entrent dans leur molécule chimique, et qu'il est la somme des abaissements partiels produits par les radicaux constituants. Tout se passe donc comme si les radicaux électropositifs et électronégatifs des sels étaient simplement mélangés dans les dissolutions aqueuses et constituaient autant de molécules, dont chacune agirait sur l'eau conformément aux lois générales de la congélation.

Ce n'est pas seulement au point de vue de l'abaissement à la congélation que les radicaux constitutifs des sels exercent leur action indépendamment les uns des autres. Ils manifestent une indépendance analogue dans les actions physiques de tout ordre exercées sur l'eau dissolvante. M. Valson, dans son beau travail sur les hauteurs capillaires des dissolutions salines, a été conduit à la conclusion suivante : « Chaque molécule a un effet capillaire qui lui est propre et qui reste le même, quelles que soient les autres molécules auxquelles elles se trouvent successivement associées » (*Comptes rendus,* 9 mai 1870). Par « molécules », l'auteur entend ici les *radicaux électropositifs et électronégatifs des sels.* La même idée est exprimée de nouveau et précisée davantage à la fin d'un Mémoire de MM. Favre et Valson sur les aluns. Les auteurs s'expriment ainsi (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1000, 1872) : « En présence des résultats inscrits au dernier Tableau, n'est-on pas autorisé à se demander si l'action dissolvante de l'eau sur les sels n'aurait pas pour effet de dissocier leurs éléments et de les amener, sinon à un état de liberté complète, du moins à un état d'indépendance réci-

proque qu'il serait difficile de définir dès maintenant, mais cependant très différent de leur état primitif. Cette indépendance des éléments salins dans la dissolution n'est pas, du reste, une simple hypothèse. C'est la conséquence à laquelle nous avons été le plus souvent amenés dans le cours de nos recherches. Sans entrer dans plus de détails, nous nous contenterons de rappeler sommairement ce que nous avons déjà dit sur la thermoneutralité, sur les modules des densités et des actions capillaires, et enfin sur les modules de coercition. En se plaçant à ces différents points de vue, on reconnaît toujours que, *dans les dissolutions salines suffisamment étendues, chacun des éléments métallique et métalloïdique des sels produit constamment des effets identiques, indépendants des autres éléments qui peuvent se trouver en présence* ».

Au cours de ses recherches sur la turgescence, un éminent physiologiste, M. Hugo de Vriès, est arrivé à des résultats analogues (*Comptes rendus*, 12 novembre 1883) : « Pour les sels examinés, dit-il, le coefficient isotonique est égal à la somme des coefficients partiels de toutes les parties composantes. Or, les explications qui accompagnent ce passage montrent que les « parties constituantes » dont parle l'auteur ne sont autre chose que les radicaux électropositifs et électronégatifs des sels, tels que les définit la théorie électrochimique.

Ainsi donc, *la diminution des hauteurs capillaires, l'accroissement des densités, la contraction du protoplasme, l'abaissement du point de congélation, bref, la plupart des effets physiques produits par les sels sur l'eau dissolvante sont la somme des effets produits séparément par les radicaux électropositifs et électronégatifs qui les constituent, et qui agissent comme s'ils étaient simplement mélangés dans le liquide.*

Ce fait, sans être une conséquence nécessaire de la théo-

rie dualistique et électrochimique des sels, la confirme cependant dans son principe. Il montre que les sels en dissolution dans l'eau doivent être considérés comme des systèmes de particules, dont chacune est formée d'atomes solidaires, et garde, malgré son état de combinaison avec les autres, une grande partie de son individualité, de son action et de ses caractères propres.

Cette constitution spéciale, dualistique ou pluralistique, n'appartient qu'aux véritables sels dissous dans l'eau, c'est-à-dire aux composés qui font instantanément la double décomposition. Les éthers eux-mêmes se séparent nettement des sels sous ce rapport, car leur abaissement moléculaire, même dans l'eau, n'est point la somme des abaissements partiels des radicaux qui les constituent. L'abaissement moléculaire de l'éther acétique, par exemple, au lieu d'être 35, comme cela a lieu pour tous les acétates des radicaux électropositifs, monoatomiques, n'est que de 17,8; il est donc le même que celui des autres matières organiques et des corps qui n'ont pas la constitution saline. Les sels en dissolution dans l'eau sont donc dans un état particulier, très différent de celui des autres composés.

La constitution spéciale, que nous sommes obligés de reconnaître aux véritables sels dissous dans l'eau, ne se retrouve pour aucun corps et à aucun degré appréciable dans les dissolvants autres que l'eau.

Dans la *benzine,* par exemple, l'abaissement moléculaire des différents éthers reste le même, quels que soient le nombre et l'atomicité des radicaux acides ou alcooliques qu'ils renferment; celui des chlorures métalloïdiques est indépendant du nombre des atomes de chlore; celui des hydrocarbures reste le même malgré toutes les substitutions qui portent sur l'hydrogène. Il suffit pour le prouver de rapporter quelques abaissements moléculaires (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. II, p. 75).

Abaissements moléculaires de congélation dans la benzine.

Azotate de méthyle.....	CH^3, AzO^3	49,3
Oxalate de méthyle	$(CH^3)^2$, C^2O^4	49,2
Phosphate triéthylique.....	$(C^2H^5)^3$, PhO^4	51,1
Disilicate hexéthylique (1)	$(C^2H^5)^6$, Si^2O^7	48,7
Nitroglycérine.....	$C^3H^5O^3$, $3AzO^2$	49,9
Acide picrique.....	C^6H^3O, $3AzO^2$	49,9
Chlorure de méthyle.....	CH^3, Cl	50,0
Protochlorure de soufre.....	S^2, Cl^2	51,1
Trichlorure d'arsenic.....	As, Cl^3	49,6
Tétrachlorure d'étain.....	Sn, Cl^4	48,8
Pentachlorure de phosphore...	Ph, Cl^5	51,6

Tous ces nombres sont sensiblement égaux; or, de telles différences de composition auraient apporté, s'il s'était agi de composés salins dissous dans l'eau, de grandes inégalités dans les abaissements moléculaires et les auraient fait varier du simple au quintuple.

Les sels métalliques eux-mêmes, *dans les dissolvants autres que l'eau,* ne présentent rien de particulier et produisent le même abaissement moléculaire que tous les autres corps. C'est du moins ce qui arrive pour les acétates des métaux alcalins et ceux des alcaloïdes en dissolution dans l'acide acétique et aussi pour les formiates des mêmes bases en dissolution dans l'acide formique (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. II, p. 72). Le peu de solubilité des sels métalliques dans les dissolvants organiques ne m'a pas permis, jusqu'ici, de varier davantage les observations de ce genre. Ce que j'ai pu faire suffit, cependant, pour montrer que les acétates en dissolution dans

(1) Ce corps doit être employé un jour ou deux après sa préparation. Il s'altère, en effet, spontanément. Conservé dans une ampoule fermée à la lampe, pendant quatre mois, il produit, dans la benzine, un abaissement moléculaire double de 48,7, ce qui prouve que sa molécule s'est alors dédoublée.

l'acide acétique n'ont pas la même constitution que les hydrates dissous dans l'eau; et que, si les molécules de ces derniers sont formés de groupes d'atomes ou *radicaux* à peu près indépendants, les molécules des premiers sont, au contraire, constituées par des atomes solidaires.

D'après cela, on doit supposer que la subdivision des molécules salines, en radicaux électropositifs et électronégatifs, n'a réellement lieu que dans les dissolutions aqueuses; et, par suite, qu'elle est le résultat d'une action chimique particulière exercée par l'eau sur les sels dissous.

SUR LA PURIFICATION DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE;

PAR MM. J. REGNAULT ET VILLEJEAN.

Il est généralement admis que l'alcool méthylique ne donne pas naissance à l'iodoforme sous l'influence combinée de l'iode et des hydrates alcalins. Cependant plusieurs chimistes conservent sur ce sujet des doutes que les travaux de M. Lieben [1] n'ont pas entièrement dissipés.

La revision des propriétés anesthésiques attribuées aux dérivés chlorés du formène, tirant son principal intérêt de la pureté des agents expérimentés, nous a conduits à déterminer les caractères fondamentaux de l'hydrate de méthyle, base de la préparation du chlorure de méthyle (*formène monochloré*).

Les alcools méthyliques de l'industrie, ceux même qu'elle nomme purs, sont assez riches en *acétone* pour fournir de grandes proportions d'iodoforme cristallisé. Ce fait est l'origine de l'opinion erronée consignée dans une

[1] *Annalen der Chem. und Ph.* Supplément, t. VII, p. 228 et 377.

première Note ([1]) de M. Lieben et rectifiée par lui dans une seconde ([2]) du même recueil. M. Lieben a obtenu l'alcool méthylique pur en traitant par une base l'éther méthyloxalique.

Pour certains échantillons d'alcool méthylique, ce procédé nous a semblé insuffisant : l'alcool régénéré par la réaction de l'hydrate de chaux sur l'oxalate de méthyle cristallisé et complètement essoré renferme encore une certaine proportion d'une substance transformable en iodoforme. Peut-être est-ce de l'acétone retenu par l'éther méthyloxalique cristallisé. Il est également possible que ce soit une petite quantité d'alcool éthylique dérivant, comme l'alcool méthylique, des phénomènes complexes qui accompagnent la distillation des bois en vases clos. Cet alcool serait transformé par l'acide oxalique en oxalate d'éthyle, volatilisé et condensé en même temps que l'oxalate méthylique.

Quelle que soit la valeur de cette supposition, nous avons obtenu, par le procédé suivant, des quantités considérables d'alcool méthylique entièrement dépourvu de la propriété de fournir de l'iodoforme.

Dans l'alcool régénéré de l'éther méthyloxalique, on dissout une forte proportion d'iode (environ $\frac{1}{10}$ de son poids). A ce liquide, on ajoute peu à peu une solution aqueuse d'hydrate de soude, en quantité suffisante pour produire une décoloration complète et une réaction nettement alcaline. Soumis à une distillation ménagée, ce mélange donne de l'alcool méthylique non transformable en iodoforme et qui, rectifié sur la chaux vive, possède une densité de 0,810 à $+15^{\circ}$.

Cette opération a pour but de métamorphoser en iodoforme au sein même de l'alcool méthylique toute substance

---

([1]) *Loc. cit.*, p. 228.
([2]) *Loc. cit.*, p. 377.

organique étrangère à sa composition, et de détruire sur place l'iodoforme en le convertissant en iodure et formiate alcalin.

Les chimistes qui voudraient répéter ces expériences devront se tenir en garde contre une cause d'erreur : nous voulons parler de l'odeur safranée particulière qui se développe au moment où l'on traite par l'iode une *solution aqueuse* d'hydrate de potasse ou de soude. Schœnbein [1] a proposé, sur l'origine de cette odeur, une explication qui ne saurait être adoptée sans de nouvelles recherches. Si le phénomène dépend de la présence dans les réactifs d'une matière organique et de sa métamorphose en iodoforme, la proportion de cette substance doit être infinitésimale, car nous avons observé cette odeur safranée dans une solution aqueuse obtenue dans des conditions très spéciales.

L'eau provenait de la distillation à + 100° d'une solution de permanganate de potasse; l'iode était produit par la réaction du chlore sur la dissolution d'iodure de potassium fondu et dissous dans cette eau. Enfin la soude était introduite au moment même où elle venait de se solidifier après fusion au rouge. De plus, les vases de verre nécessaires à la réaction avaient été flambés, et le contact de l'air n'avait eu lieu que pendant le temps strictement nécessaire pour exécuter l'expérience.

---

[1] *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 385

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE RÉFLÉCHIE PAR LE POLE D'UN AIMANT (1);

PAR M. A. RIGHI,
Professeur de Physique à l'Université de Palerme.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

I.

HISTORIQUE.

1. *Réflexion normale.* — On doit à M. Kerr la découverte de certains changements dans la forme et l'orientation des vibrations sur un rayon polarisé, lorsqu'il est réfléchi par le pôle d'un aimant (2) ou par sa surface équatoriale (3). Je résumerai rapidement les résultats obtenus par M. Kerr, dans le premier cas, en commençant par la réflexion normale.

La lumière d'une lampe, polarisée par un nicol et réfléchie par une lame de verre à 45°, tombe normalement sur le pôle, s'y réfléchit et, après avoir traversé la lame de verre et un nicol analyseur, est reçue dans l'œil. Une masse de fer, qui est percée d'un trou conique pour permettre le passage aux rayons lumineux, est placée très près de la surface réfléchissante, dans le but de rendre très intense l'aimantation de cette surface.

(1) Mémoire présenté à l'Académie royale des *Lincei*, dans la séance du 14 décembre 1884.

(2) *Phil. Mag.*, may 1877, p. 321.

(3) *Phil. Mag.*, march 1878, p. 161.

Ayant placé le polariseur dans une position telle que les vibrations qui tombaient sur la lame de verre étaient parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence, et ayant tourné l'analyseur jusqu'à l'extinction, M. Kerr vit reparaître, bien que faiblement, la lumière, en aimantant par un courant le pôle réfléchissant. Mais, comme M. Kerr ne disposait que d'une faible force magnétique, pour rendre l'action plus évidente, il déplaçait légèrement le polariseur ou l'analyseur avant de faire l'expérience, de manière à rendre l'extinction incomplète. Au moment où l'on fermait le courant dans une certaine direction, la lumière reçue par l'œil augmentait; dans la direction contraire, elle diminuait, et souvent l'on arrivait tout à fait à l'extinction. Ce dernier phénomène pouvait se produire si, avant le passage du courant, on avait tourné l'analyseur dans une direction contraire à celle du courant aimantant. M. Kerr en conclut qu'il se produisait par l'aimantation une rotation du plan de polarisation, en direction contraire aux courants d'Ampère.

2. *Réflexion oblique.* — Lorsque l'incidence n'est pas normale, l'action du magnétisme se complique à cause des phénomènes de réflexion métallique, et pour que, avant l'action du courant, les vibrations réfléchies restent rectilignes, il faut que les vibrations du rayon incident soient ou parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence.

Pour l'expérience actuelle, on n'a plus besoin de la lame de verre. Le rayon incident, polarisé par un nicol, se réfléchit sur un des pôles, poli comme un miroir, de l'électro-aimant, traverse le nicol analyseur et arrive à l'œil. Une pièce de fer, dont une arête est placée très près de la surface réfléchissante, en augmente fortement l'aimantation.

Si, après avoir tourné les nicols à l'extinction, on ferme le courant, on voit reparaître la lumière, mais on ne peut plus rétablir l'extinction en tournant l'analyseur. La lu-

mière réfléchie est donc elliptique. Suivant M. Kerr, on peut arriver de nouveau à l'extinction en tournant dans une direction contraire à celle du courant le polariseur, comme si le plan de polarisation tournait avant la réflexion sur le pôle. M. Kerr a varié ingénieusement ses expériences et a obtenu des résultats très nets, même avec les faibles ressources dont il pouvait disposer. Dans ses expériences l'angle d'incidence était de 60°, de 80°, le plus souvent de 75°.

3. *Répétition des expériences de Kerr.* — M. Gordon (1), avec un électro-aimant plus puissant, a pu mesurer la rotation du plan de polarisation, dans le cas de la réflexion normale. Il obtint 26′45″ de rotation double, par l'inversion du courant.

M. Fitzgerald (2), dans le but de soumettre à l'épreuve de l'expérience une théorie qui sera exposée dans la deuxième partie, répéta les expériences de Kerr avec un angle d'incidence de 60°. Ayant placé les nicols à l'extinction, la lumière reparaissait en fermant le courant, mais on pouvait en réduire quelque peu l'intensité, en tournant dans un certain sens l'analyseur.

Les axes de la vibration elliptique réfléchie sont donc inclinés sur le plan de réflexion.

Une feuille d'or placée sur le pôle ne donna pas de trace du phénomène de Kerr.

M. Hall (3) obtint le phénomène de Kerr avec le nickel. La rotation a lieu, avec ce métal, dans le même sens qu'avec le fer.

Récemment M. Hurion (4) expérimenta avec du bismuth, fondu sur une lame de verre, c'est-à-dire avec un

---

(1) *Phil. Mag.*, august 1877, p. 104.
(2) *Phil. Mag.*, Supplément, june 1877, p. 529.
(3) *Phil. Mag.*, november 1880.
(4) *Journal de Physique*, août 1884.

de ces miroirs de bismuth dont j'ai donné ailleurs la description [1]. Un rayon polarisé se réfléchissait normalement sur le bismuth placé sur le pôle d'un électro-aimant, en traversant deux fois le verre auquel le métal était adhérent. Mais, comme le verre a un pouvoir rotatoire magnétique, il fallait en tenir compte, en étudiant le rayon transmis par le même verre. Suivant M. Hurion, le bismuth donne le phénomène de Kerr dans le même sens que le fer, et avec une intensité un peu moindre.

4. *Réflexion sur la surface équatoriale d'un aimant.* — Ce cas a été étudié par M. Kerr dans son deuxième Mémoire [2]. Si le plan de réflexion de la lumière est normal aux lignes de force magnétiques, l'aimantation n'a pas d'effet. La même chose a lieu si l'incidence est normale, quelle que soit l'orientation des vibrations.

Dans les autres cas, on a un effet sensible, et particulièrement lorsque le plan d'incidence est parallèle aux lignes de force.

Le lecteur trouvera dans le Mémoire de M. Kerr les lois du phénomène. Il n'est pas nécessaire de les exposer ici, car dans mes recherches je n'ai étudié que la réflexion sur le pôle d'un aimant.

II.

RÉFLEXION NORMALE SUR LE POLE D'UN AIMANT.

5. *Description de l'appareil.* — Le cas de la réflexion normale est le plus simple; mes recherches ont été réduites à démontrer la rotation du plan de polarisation, que la théorie de M. Fitzgerald avait mise en doute.

J'ai fait d'abord quelques expériences avec un de ces

---

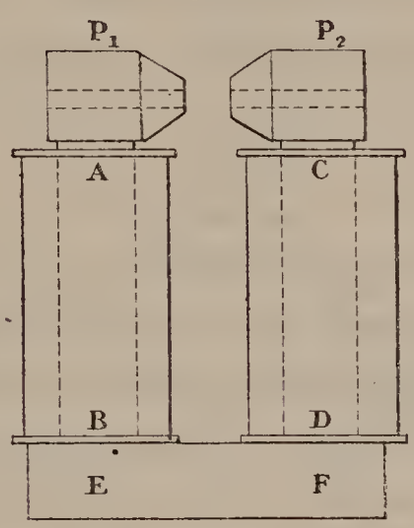
(1) *Académie de Bologne*, 1884. — *N. Cimento*, marzo 1884. — *Journal de Physique*, mars 1884.

(2) *Phil. Mag.*, march 1878.

grands électro-aimants construits par Ruhmkorff; mais après j'ai employé un autre électro-aimant, moins puissant, mais plus commode pour mes recherches.

Il est formé de deux barres cylindriques de fer AB, CD, (*fig.* 1), de $0^m,060$ de diamètre et $0^m,195$ de longueur, dont les axes sont à $0^m,145$ de distance. Elles sont vissées sur une barre à section rectangulaire EF, et entourées par deux bobines formées de quatre couches de fil de $1^{mm},5$

Fig. 1.



de diamètre. Deux pièces polaires de fer P_1, P_2, de forme cubique, sauf une saillie à tronc de cône sur une des faces, peuvent être placées sur les deux barres. Ces pièces P_1, P_2 sont percées suivant l'axe de la partie conique.

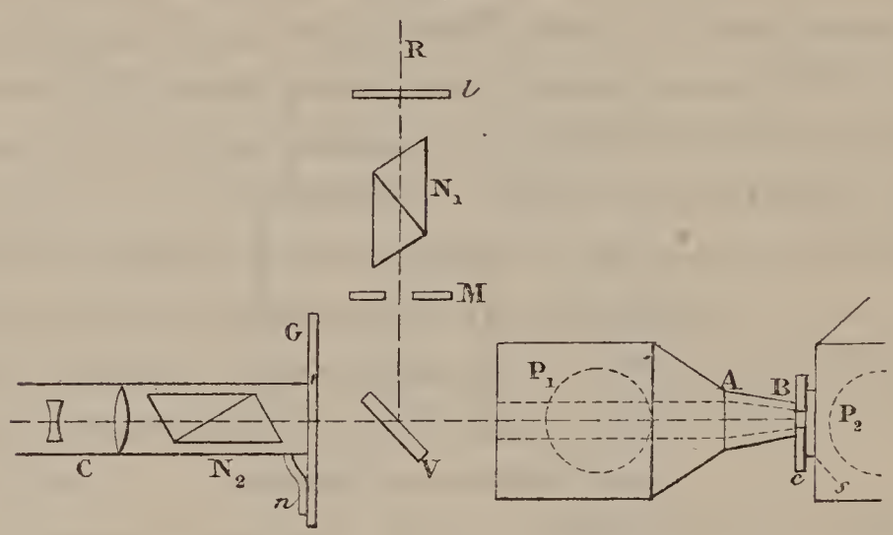
Pour animer cet électro-aimant, j'ai employé de douze à vingt couples Bunsen. Un commutateur placé dans le circuit permet de fermer, d'ouvrir et de changer la direction du courant.

La surface de fer réfléchissante réclame les plus grands soins. N'ayant pu obtenir de petits miroirs d'acier ou de fer assez polis, j'ai fait couper en deux le miroir d'acier d'un galvanomètre à réflexion. J'en ai obtenu deux miroirs en forme de demi-cercles, parfaitement plans et brillants, dont le diamètre est $0^m,019$. Dans le cours de mon travail j'ai acquis la conviction qu'on ne peut obtenir de

bon résultats en certains cas, si l'on n'emploie des miroirs bien dressés.

Un de ces miroirs est placé en *s* (*fig.* 2) contre une des faces verticales de la pièce P_2 (¹), et y est maintenu en place par un rebord de cire. L'autre pièce polaire P_1 porte un tronc de cône AB, qui arrive très près du miroir et qui est percé d'un trou conique, dont le diamètre est 3^{mm}

Fig. 2.



en B et 13^{mm} en A. Un carton de 1^{mm} d'épaisseur, percé au milieu, est interposé entre le miroir et la pièce P_1 B.

La partie optique de l'appareil, outre le miroir *s*, comprend un porte-lumière qui envoie dans la chambre obscure où l'on fait les expériences un faisceau horizontal de rayons solaires, et quelques pièces tirées d'autres appareils, particulièrement d'un saccharimètre de Soleil.

Les rayons solaires R (*fig.* 2), dirigés perpendiculairement à l'axe du trou de la pièce P_1 B, et dans le même plan horizontal, rencontrent avant tout une petite lame de verre jaune *l*, puis un nicol polariseur N_1, un diaphragme M et une lame de verre V à faces parallèles, in-

(¹) Dans les *fig.* 2, 3, 4, 8, les cercles pointillés indiquent les faces supérieures des barres AB, CD de la *fig.* 1, sur lesquelles les pièces polaires P_1, P_2 sont placées.

clinée à 45°. La lumière réfléchie par la première face de la lame V tombe sur le miroir *s*, et, après s'y être réfléchie, traverse la lame V et un système analyseur, formé d'un nicol N_2 et d'une lunette C, qui, avec un vernier, peuvent tourner au centre d'un cercle divisé G. Le vernier peut donner les 3′.

Le diaphragme M n'est qu'un carton percé d'un trou rond de 4^{mm} de diamètre, dont une moitié est couverte par une lame de mica demi-onde (pour la lumière jaune). Avec cette lame j'ai imité les conditions d'un prisme de Jellet, ou généralement des analyseurs à pénombre comme celui de Laurent. La manière de l'employer sera décrite plus bas.

6. *Préparation de l'expérience.* — Il faut avant tout substituer au diaphragme M un simple carton percé, puis on déplace les pièces de l'appareil jusqu'à ce que le rayon réfléchi par la lame V tombe normalement sur le miroir. Pour satisfaire à cette condition, on observe dans l'obscurité les deux régions du verre V qui sont éclairées, l'une par les rayons sortant du polariseur, l'autre par les rayons réfléchis par le miroir *s*, et qui sont visibles à cause de la poussière qui adhère au verre. On arrange les pièces de manière que ces deux régions se superposent.

Si alors on applique l'œil à la lunette C, dont l'oculaire a été tiré de manière à donner une image nette de l'ouverture du diaphragme, on voit généralement plusieurs images dues à des réflexions multiples sur les deux faces du verre V. Mais il est facile de faire tomber au milieu du champ celle qui est formée par les rayons réfléchis une seule fois sur la première face de la lame V.

Cela fait, on tourne le polariseur jusqu'à ce que les vibrations qui en sortent soient à peu près verticales, et par conséquent perpendiculaires au plan d'incidence sur la lame de verre, puis on tourne l'analyseur jusqu'à l'extinction et l'on remet en place le diaphragme M, en le

tournant dans son plan jusqu'à ce que la lame de mica apparaisse tout à fait noire. Si alors on fait tourner quelque peu dans son plan le diaphragme M, le mica s'éclaire un peu, et, en tournant l'analyseur, on peut donner aux deux moitiés de l'ouverture du diaphragme la même intensité lumineuse. La position de l'analyseur est alors caractérisée par l'uniformité d'éclairement du trou du diaphragme. Cet éclairement est d'autant plus fort, que le diaphragme a été déplacé d'un angle plus grand après l'extinction, mais alors on a aussi d'autant moins de sensibilité, c'est-à-dire qu'il faut un déplacement plus fort de l'analyseur pour rendre visible une différence d'éclairement. Avec la lumière du Soleil on arrive à une très grande sensibilité, et l'on peut compter sur l'exactitude des minutes.

Dès qu'on ferme le courant dans l'électro-aimant, les deux moitiés de l'ouverture du diaphragme, d'égales qu'elles étaient en clarté, deviennent l'une plus claire, l'autre plus sombre; mais on peut rétablir l'égalité en tournant l'analyseur. Par l'inversion du courant, on observe un changement plus notable dans l'image; la rotation de l'analyseur, nécessaire à rendre uniforme l'éclairement de l'ouverture du diaphragme, sera évidemment le double de la rotation qu'on veut mesurer. D'ordinaire on note cette double rotation.

7. *Résultats des expériences.* — La disposition expérimentale qu'on vient de décrire est destinée à donner la mesure de la rotation du plan de polarisation produite par l'aimantation du miroir. Mais, avant de faire cette mesure, j'ai dû m'occuper de voir si vraiment il était possible de compenser l'action magnétique par une rotation de l'analyseur. Dans ce but, j'ai supprimé d'abord le diaphragme M, et j'ai expérimenté en plaçant les nicols à l'extinction.

Mais il faut observer ici que cette extinction, avec la

lumière du Soleil, n'est pas complète. La faible lumière qui reste encore lorsque les nicols sont croisés semble provenir, du moins en grande partie, de la diffusion produite par le verre V, et même par le miroir *s*. La lunette C a pour but de rendre moins embarrassante cette lumière diffuse. Si, en effet, on tire l'oculaire jusqu'à voir nettement la surface du miroir, la lumière diffuse, à nicols croisés, augmente visiblement. Dans la première position de l'oculaire, la lumière qui part du miroir ou du verre donne des images diffuses sur la rétine, dont l'intensité est nécessairement moindre en chaque point.

Ayant donc réduit au minimum la lumière transmise par l'analyseur, on ferme le courant. L'intensité de l'image augmente, mais on reconnaît qu'en tournant dans un sens convenable l'analyseur, on peut réduire sensiblement l'intensité à sa valeur initiale. Le sens de la rotation est celui indiqué par M. Kerr. Si l'on invertit le courant, on rétablit l'intensité initiale par une rotation de l'analyseur en sens contraire. Donc l'*effet de l'aimantation, dans le cas actuel, est uniquement, ou du moins principalement, une rotation des vibrations incidentes en sens contraire des courants d'Ampère*. Suivant la théorie de M. Fitzgerald (*voir* art. 17), chaque déplacement de l'analyseur aurait dû, au contraire, produire une augmentation d'intensité dans l'image.

J'ai dit que l'effet de l'aimantation est *du moins principalement* une rotation, car on ne peut pas être sûr que l'intensité réduite au minimum en tournant l'analyseur soit due seulement à la lumière diffuse, et non en partie à une transformation des vibrations rectilignes en vibrations elliptiques. Si le rayon réfléchi est devenu légèrement elliptique, comme semble l'indiquer la théorie exposée dans la deuxième Partie de ce Mémoire, la rotation de l'analyseur donnera la mesure de l'angle que le grand axe de l'ellipse fait avec la direction primitive des vibrations.

Ayant ainsi établi, du moins avec une grande approximation, la nature du phénomène, j'ai mesuré la double rotation plusieurs fois, en faisant intervenir le diaphragme M avec sa lame de mica demi-onde. Avec le courant de douze Bunsen, j'ai obtenu une fois les lectures suivantes :

Courant fermé.

	° ′	° ′
Dans une certaine direction.....	91.48	
» la direction contraire.....		92.24
» la première direction.....	91.51	
» la deuxième direction.....		92.24
» la première direction.....	91.48	
» la deuxième direction.....		92.27
» la première direction.....	91.48	
» la deuxième direction.....		92.27
Moyennes....	91.48,75	92.25,5

Différence..... 0°36′,75

La double rotation a donc été 37′ environ. M. Gordon avait obtenu 27′ environ. Dans mes expériences, j'ai donc obtenu des rotations plus fortes que celles auxquelles étaient arrivés les autres physiciens, ce qui rend plus sûre la conséquence tirée de mes premières expériences.

Il faut toutefois observer qu'on aurait dû introduire une correction qui semble avoir échappé à M. Kerr et à M. Gordon. Le rayon réfléchi par le miroir aimanté et qui tombe sous une incidence de 45° sur la lame de verre V a ses vibrations inclinées sur le plan d'incidence et, en se réfractant, ses vibrations doivent tourner encore un peu. Cette nouvelle rotation pourrait se calculer avec les formules de Fresnel. Mais, comme, dans mes expériences sur la réflexion normale, je n'avais d'autre but que de voir si la théorie de Fitzgerald était confirmée par l'expérience, et d'avoir idée de la grandeur de l'effet obtenu avec mes

appareils, j'ai jugé inutile de m'occuper de cette correction.

8. *Expérience sur le bismuth.* — C'est pour étudier le phénomène de Kerr avec le bismuth que j'ai été conduit aux recherches actuelles. J'ai rencontré d'abord de grandes difficultés dans la construction d'un miroir de bismuth, n'ayant pas voulu me fier au verre couvert de bismuth employé après par M. Hurion (art. 3). Après de nombreux essais, je suis arrivé à obtenir de petits miroirs de bismuth parfaitement plans et brillants, avec le procédé suivant.

On prépare un miroir de verre avec bismuth adhérent, en coulant ce métal fondu sur une lame de verre assez chaude, et l'on réduit l'épaisseur de la couche avec une lime. On chauffe alors de nouveau la lame pour qu'elle ne se casse pas dans l'opération ultérieure qu'elle doit subir et en même temps on chauffe une pièce rectangulaire de fer et l'on en recouvre une des faces avec une soudure formée de plomb, d'étain et de bismuth. La solution ordinaire de chlorure de zinc est employée pour assurer l'adhérence de la soudure au fer. On mouille alors légèrement le bismuth avec la même solution et l'on y superpose la lame de fer, en plaçant la soudure fondue sur le bismuth. Le fer reste ainsi soudé au bismuth, qui à son tour adhère toujours au verre. Lorsque la pièce est froide, on serre fortement le fer dans un étau et l'on arrache vivement le verre. Si celui-ci est assez épais, il se détache du bismuth sans se casser, et ce métal reste sur le fer en forme de couche parfaitement plane et brillante, du moins en partie, comme le verre auquel elle adhérait.

Avec ces miroirs et même avec vingt couples Bunsen je n'ai jamais obtenu de trace du phénomène de Kerr, bien que j'attendais le contraire. Le bismuth chimiquement pur a donné le même résultat [1]. Le phénomène de Kerr paraît

---

[1] Le bismuth n'a pas donné non plus de trace du phénomène de Kerr

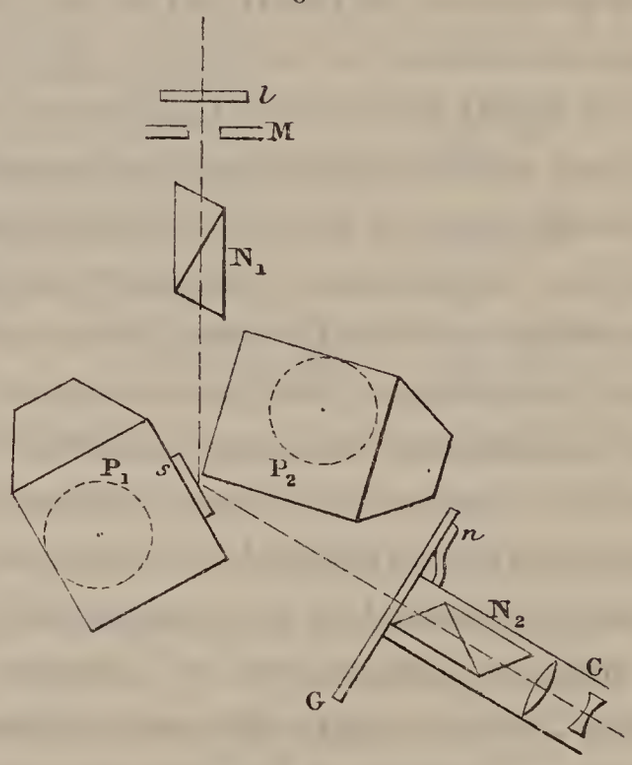
donc intimement lié aux propriétés magnétiques des corps.

III.

RÉFLEXION OBLIQUE SUR LE POLE D'UN AIMANT.

9. *Expériences préliminaires.* — J'ai commencé mes expériences sur la réflexion oblique, en imitant la disposition expérimentale de M. Kerr. Le miroir d'acier *s* (*fig.* 3) est fixé sur une face de la pièce polaire P_1; l'autre

Fig. 3.



pièce P_2 est placée de manière qu'une de ses arêtes verticales soit très près du miroir. Deux petits morceaux de carton placés entre *s* et P_2, l'un à l'extrémité supérieure, l'autre à l'extrémité inférieure du miroir, empêchent que les deux pièces arrivent au contact. Le rayon solaire, qui sort de l'ouverture carrée (4^{mm} de côté) du diaphragme M, se polarise dans le nicol N_1, se réfléchit sur *s* et arrive à l'analyseur N_2, suivi de la petite lunette C et appliqué au cercle divisé G.

---

dans la réflexion oblique; je l'annonce ici pour n'avoir plus à m'occuper de ce métal dans le cours de mon travail.

J'ai employé le verre jaune *l*, même dans les expériences sur la réflexion oblique, bien que je ne fisse pas usage du diaphragme à lame demi-onde. J'ai toujours obtenu les meilleurs résultats avec le verre jaune, soit à cause de l'habitude acquise à travailler avec la lumière jaune, soit parce que la lumière diffuse qui reste dans le champ lorsque les nicols sont croisés était plus faible.

L'oculaire de la lunette peut être placé de manière à donner dans l'œil ou l'image du miroir ou celle de l'ouverture M. Cette dernière position est préférable, comme on l'a indiqué plus haut; mais l'image de l'ouverture M, au lieu d'être uniformément lumineuse, apparaît comme formée de cannelures verticales. C'est un phénomène de diffraction. En effet, à cause de l'arête de la pièce P_2 placée près du miroir, la partie de celui-ci qui peut envoyer des rayons réfléchis à l'analyseur se réduit à une étroite bande verticale, qui agit comme une fente difringente. Cela ne nuit aucunement aux expériences.

Pour avoir des angles d'incidence déterminés, du moins approximativement, j'ai employé divers triangles de carton, ayant un des angles, soit de 90°, soit de 120°, ou de 152°, ou de 160°. Plaçant un de ces cartons avec son plan horizontal et déplaçant l'électro-aimant jusqu'à ce que le rayon incident et le rayon réfléchi suivissent les côtés de l'angle mesuré, j'obtenais, avec une approximation suffisante pour mes recherches, les incidences soit de 45°, soit de 60°, ou de 76° (incidence principale), ou de 80°.

Pour que le rayon réfléchi par le miroir, avant le passage du courant dans le fil de l'électro-aimant, soit à vibrations rectilignes, il faut que, sur le rayon incident, les vibrations soient ou perpendiculaires ou parallèles au plan d'incidence. On a le premier cas si le plan des petites diagonales du nicol polariseur est vertical, le plan d'incidence étant horizontal. On a le deuxième cas en tournant de 90° le polariseur à partir de cette position.

Pour bien disposer les deux nicols, je procède comme il suit : ayant placé le polariseur à peu près à l'orientation désirée, c'est-à-dire de manière que le plan des petites diagonales soit à peu près vertical ou horizontal, on tourne l'analyseur jusqu'à ce que la lumière transmise ait la plus petite intensité possible, puis on observe quel effet on obtient en tournant quelque peu le polariseur. Si par hasard il se trouve dans la position qu'il doit avoir, on voit croître la lumière au plus petit déplacement, soit dans un sens, soit dans l'autre ; si cela n'est pas, on le tourne jusqu'à ce que la lumière ait son intensité maximum. On observe alors s'il est possible de faire diminuer encore la lumière transmise en tournant l'analyseur. Si cela est possible, on rend minimum l'intensité en tournant l'analyseur, puis on observe si l'on peut la diminuer encore en tournant le polariseur, et ainsi de suite. Après quelques essais, on arrive à une position de l'analyseur et du polariseur telle, que la faible lumière qui arrive à l'œil croît au plus petit déplacement dans un sens ou dans l'autre, soit du polariseur, soit de l'analyseur. Alors les vibrations incidentes sont exactement ou perpendiculaires ou parallèles au plan d'incidence. Cette série d'opérations doit être exécutée avec grand soin et diligence.

Il faut toutefois observer que, lorsqu'on fait les expériences avec de forts courants, le magnétisme rémanent du miroir est suffisant pour produire quelque effet sur la lumière réfléchie; par conséquent, si, après avoir fermé puis ouvert le courant dans l'électro-aimant, on fait les opérations qu'on vient de décrire, puis que l'on ferme pour quelques instants le courant dans la direction contraire, les deux nicols ne semblent plus à leur place convenable. Si cela se vérifie, il faut tenir compte de l'orientation des nicols après la première série d'opérations, répéter la série d'essais avec le miroir tel qu'il est resté après l'action du deuxième courant, et enfin adopter définitivement pour

les nicols l'orientation moyenne entre celles qu'on a trouvées dans les deux cas.

Dans la plupart des cas, j'ai trouvé inutile de faire la deuxième série d'opérations; mais il faut absolument tenir compte du magnétisme rémanent si l'on opère avec des courants très forts, et avec des incidences voisines de 90°, où, comme on verra, les effets deviennent très faibles.

Si, après avoir préparé l'expérience comme on vient de l'expliquer, on envoie le courant dans le fil de l'électro-aimant, on voit augmenter d'intensité la faible lumière qui apparaît dans l'image de l'ouverture M. De quelque côté qu'on tourne l'analyseur, on ne peut pas obtenir la même intensité qu'avant de fermer le courant, ce qui prouve que les vibrations réfléchies sont devenues elliptiques. En répétant plusieurs fois cette expérience, je fis une observation dont l'importance, comme on va voir, est capitale. Je remarquai que l'intensité minimum qu'on pouvait obtenir en tournant l'analyseur était plus petite lorsque les vibrations incidentes étaient parallèles au plan d'incidence que lorsqu'elles étaient perpendiculaires à ce plan. Par exemple, lorsque l'incidence était de 76° environ (incidence principale) et que les vibrations incidentes étaient verticales, la diminution d'intensité qu'on pouvait obtenir en tournant l'analyseur dans un sens convenable était à peine sensible; lorsqu'au contraire les vibrations incidentes étaient horizontales, on pouvait très visiblement diminuer l'intensité de la lumière transmise, en tournant l'analyseur dans un sens convenable.

Il y avait donc une différence d'effets, selon que les vibrations incidentes étaient ou perpendiculaires ou parallèles au plan d'incidence, ce qui me surprit beaucoup, car cette différence n'a été aperçue ni par M. Kerr, ni par M. Fitzgerald. Mais il paraît que M. Kerr a le plus souvent expérimenté avec des vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence, ce qui est naturel, car en ce

cas la lumière réfléchie par un métal est plus intense, et M. Fitzgerald aura peut-être fait la même chose.

Préoccupé de cette faible mais sûre différence, je cherchai à varier les conditions expérimentales de plusieurs manières, et j'arrivai à faire une expérience qui me mit sur la bonne voie.

Dans cette expérience, l'analyseur était placé très près du miroir et, au lieu d'adapter la lunette à l'ouverture du diaphragme M, j'observais la surface du miroir. On voyait alors dans le champ de l'instrument un rectangle haut et étroit, qui était l'image de la portion du miroir qui se trouvait de front à l'arête de la pièce P_2 (*fig.* 3). Au moment où l'on fermait le courant, on observait une augmentation d'intensité du rectangle, mais cette augmentation était bien plus forte au milieu, suivant la ligne verticale moyenne, que des deux côtés.

L'explication de cette apparence est très facile. La partie moyenne du rectangle est l'image de la portion du miroir la plus voisine de l'arête de la pièce P_2; là l'aimantation est plus forte et l'effet Kerr plus intense.

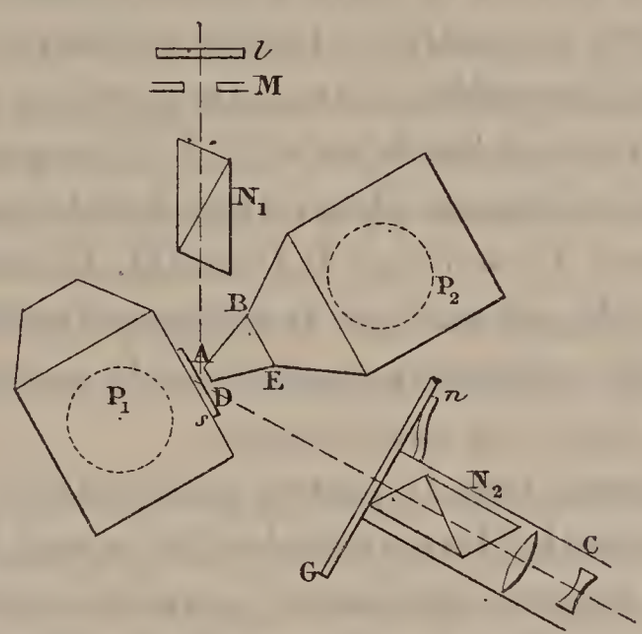
De cette observation, j'ai tiré la conséquence que, même lorsque l'on observe avec la lunette l'image de l'ouverture M, la lumière qui arrive à l'œil s'est réfléchie sur des portions du miroir diversement aimantées, et l'effet qu'on observe ne peut être qu'une moyenne des effets dus à ces diverses portions.

Il est donc nécessaire de rendre uniforme l'aimantation sur la partie du miroir où se réfléchissent les rayons lumineux. Après quelques essais, je suis arrivé à la disposition expérimentale qui sera décrite dans l'article suivant. Je dirai dès à présent qu'avec cette disposition, dont le but est de rendre uniforme l'aimantation sur la partie utile du miroir, la différence que j'avais aperçue entre les propriétés des vibrations incidentes parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence est devenue très remarquable. Elle

n'aurait pu passer inaperçue, si les autres expérimentateurs avaient songé à rendre uniforme l'aimantation du miroir.

10. *Disposition définitive de l'appareil.* — La partie optique est la même que dans la *fig.* 3. La lumière incidente traverse le verre jaune *l* (*fig.* 4), l'ouverture du

Fig. 4.



diaphragme M et le polariseur N_1 et, après la réflexion sur le miroir *s*, le système analyseur GC. Le cercle divisé G, que la figure montre appliqué à l'analyseur, doit être au contraire dans certains cas appliqué au polariseur. J'ai donc dû, souvent, le changer de place, n'en ayant qu'un seul à ma disposition; mais il vaudrait mieux que chacun des nicols eût son cercle divisé.

Le miroir *s* est appliqué à la pièce P_1. Très près de lui et vis-à-vis, se trouve une pièce de fer AE fixée sur la pièce polaire P_2. AE est un prisme à arêtes verticales, dont la section horizontale est un trapèze isoscèle ABED; les côtés AB et DE forment entre eux un angle d'environ 30°, et le côté AD est d'environ un demi-millimètre.

La face du prisme qui se projette en AD est donc un rectangle vertical de $0^{mm},5$ de largeur; sa hauteur est de

8^{mm}. La distance entre AD et le miroir s est de $0^{mm},5$ environ; elle est maintenue constante au moyen d'une carte de visite appliquée au miroir, ayant une ouverture rectangulaire dont la hauteur verticale est un peu moindre que 8^{mm}. La pièce ABED ne touche ainsi la carte que par ses deux extrémités supérieure et inférieure, le miroir restant libre au milieu.

Enfin, pour limiter la surface réfléchissante du miroir, on le recouvre de noir de fumée, en le passant sur la flamme d'une chandelle, et avec un morceau aigu de bois on en découvre une bande de $0^{mm},5$ de largeur environ. Lorsque le miroir est en place, cette bande doit être placée exactement vis-à-vis de la face AD. De cette manière l'aimantation du miroir dans la partie réfléchissante peut être considérée comme constante, ou du moins elle l'est suffisamment pour ces expériences.

Il faut ajouter que, le carton placé sur le miroir, la face AD et même les faces latérales du prisme AE, doivent être couverts de noir de fumée, pour qu'aucune lumière étrangère n'entre dans le champ de la lunette.

Lorsque les pièces polaires $P_1 s$ et AP_2 sont en place, il faut donner à l'angle d'incidence la valeur qu'on désire, en déplaçant l'électro-aimant et l'analyseur. Il est bon de tenir fermé le courant dans l'électro-aimant pendant qu'on le fait tourner, pour que les pièces polaires n'aient pas à se déplacer.

Il ne reste plus qu'à orienter les deux nicols, par la méthode donnée dans l'article précédent, pour que tout soit prêt pour commencer les expériences.

11. *Résultats des expériences :* 1° *Vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence.* — Supposons que le rayon incident soit polarisé dans le plan d'incidence. Au moment de la fermeture du courant, l'image de l'ouverture M (*fig.* 4), observée avec la lunette C, augmente d'intensité lumineuse. Si l'on tourne l'analyseur dans un

certain sens, l'intensité croît encore ; si on le tourne en sens contraire, l'intensité lumineuse diminue d'abord, arrive à un minimum et ensuite croît de nouveau. La diminution d'intensité qu'on peut obtenir en tournant dans un sens convenable l'analyseur est d'autant plus sensible que l'angle d'incidence est plus petit, mais on n'arrive pas à réduire l'intensité aussi faible qu'elle était avant de fermer le courant.

Le rayon réfléchi a donc ses vibrations elliptiques, qui s'aplatissent en s'approchant de la forme rectiligne, lorsque l'incidence décroît jusqu'à zéro. On comprend ainsi comment à l'incidence normale le phénomene se réduit sensiblement à une rotation.

Le sens dans lequel il faut tourner l'analyseur pour arriver au minimum est opposé au sens des courants d'Ampère.

Jusqu'ici les résultats obtenus s accordent avec ceux de M. Fitzgerald. A l'incidence principale de 76° il est à peine possible de diminuer l'intensité en tournant l'analyseur, mais cette diminution, bien que petite, m'a paru exister sûrement. A cette incidence les axes de la vibration elliptique réfléchie ne sont donc pas, l'un parallèle et l'autre perpendiculaire au plan de réflexion, comme M. Kerr a cru l'observer.

Bien que ce soient les effets obtenus en tournant l'analyseur qui caractérisent le rayon réfléchi, il est utile d'étudier aussi, à l'exemple de M. Kerr, les effets qu'on observe en tournant le polariseur.

En tournant le polariseur dans un certain sens et précisément dans le sens du courant (en supposant que l'on observe la rotation en se tenant près du miroir), la lumière croît aussitôt ; en le tournant dans la direction contraire, la lumière commence par diminuer, arrive à un minimum, puis croît de nouveau, précisément comme si l'on tournait l'analyseur. Mais il y a des différences remarquables entre

les effets qu'on obtient en tournant ou l'analyseur ou le polariseur. Dans le cas actuel, l'angle de rotation, qui rend minimum l'intensité lumineuse, est sensiblement plus grand que dans le cas où l'on tourne l'analyseur; puis l'intensité minimum à laquelle on arrive est visiblement moindre par la rotation du polariseur que par la rotation de l'analyseur, bien qu'on n'arrive pas tout à fait à la faible intensité qu'on avait avant de fermer le circuit. On peut dire même que, *lorsque les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence, on peut presque complètement compenser l'action de l'aimantation par une rotation du polariseur en sens contraire du courant qui aimante le miroir*.

C'est la même conclusion à laquelle est arrivé M. Kerr, sauf que, d'après ce physicien, la compensation serait complète, ce qui n'est pas, suivant mon jugement. Cette conclusion, suivant M. Kerr, serait générale, c'est-à-dire qu'elle comprendrait aussi le cas de vibrations incidentes parallèles au plan d'incidence; mais on verra dans l'article suivant que dans ce cas on a un résultat opposé.

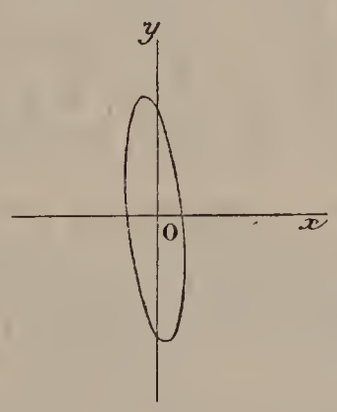
Mais, même si l'on pouvait admettre comme complète la compensation obtenue par la rotation du polariseur, la conséquence tirée par M. Kerr, que l'action de l'aimantation pnisse être envisagée comme une rotation des vibrations avant la réflexion, ne serait pas légitime. Cette conséquence surpasserait la portée du fait démontré expérimentalement; on pourrait seulement dire qu'on peut faire tomber sur le miroir aimanté des vibrations orientées de manière que le rayon réfléchi, au lieu d'être elliptique, comme il serait avec le miroir non aimanté, soit à vibrations rectilignes perpendiculaires au plan de réflexion.

Pour éviter toute équivoque, je ferai remarquer, qu'en disant *rotation d'un des nicols dans le sens du courant,* j'entends que soit la rotation, soit la direction du courant,

sont l'une et l'autre dextrogyres ou lévogyres, étant admis qu'on observe le courant en se tenant devant le pôle, c'est-à-dire en regardant de P_2 vers P_1 (*fig.* 4), et qu'on observe la rotation du premier nicol N_1 en regardant de s vers N_1, et celle du second nicol N_2 en regardant de C vers s. Lorsque l'incidence est normale, une rotation du polariseur dans le sens du courant est donc effectivement un mouvement de direction contraire à celle du courant aimantant, car les deux mouvements sont observés dans deux directions opposées.

Si, ces conventions admises, on prend pour plan de figure un plan perpendiculaire au rayon réfléchi, et si Ox (*fig.* 5) est l'intersection de ce plan avec le plan de

Fig. 5.



réflexion, la droite Oy perpendiculaire à Ox sera la direction des vibrations sur le rayon réfléchi avant qu'on ferme le courant. L'ellipse qu'on a tracée dans la figure pourra représenter les vibrations réfléchies, lorsqu'un courant dextrogyre aimante le miroir.

12. 2° *Vibrations incidentes parallèles au plan d'incidence.* — Dans ce cas les résultats sont opposés à ceux du cas précédent, et ce qu'on a dit à l'égard de l'effet produit par une rotation du polariseur ou de l'analyseur doit se dire ici respectivement pour l'effet de la rotation de l'analyseur ou du polariseur.

En effet, dès qu'on ferme le courant, la lumière aug-

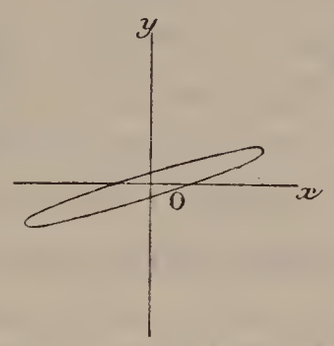
mente ; en faisant tourner un des nicols dans le sens du courant, on a immédiatement une augmentation d'intensité, et, par une rotation en sens contraire, l'intensité commence par diminuer, arrive à un minimum et enfin croît de nouveau en continuant la rotation. Mais, pendant que dans le cas précédent la rotation du polariseur, nécessaire pour arriver au minimum, était plus grande que celle de l'analyseur, et que l'intensité minimum obtenue par le mouvement du polariseur était plus faible que celle obtenue en mouvant l'analyseur, c'est le contraire qui a lieu ici, c'est-à-dire que c'est avec l'analyseur que la rotation est plus grande, et l'intensité minimum plus faible. On peut même ajouter que, si l'on opérait avec une lumière plus faible que la lumière solaire, on pourrait croire qu'en tournant l'analyseur on puisse revenir à cette même faible intensité lumineuse qui apparaît avant l'action du courant à cause de la diffusion. On peut donc dire que : *lorsque les vibrations incidentes sont parallèles au plan d'incidence, on peut compenser presque complètement l'action de l'aimantation, par une rotation de l'analyseur en sens contraire des courants d'Ampère.* Ou encore : *dans ce cas le phénomène diffère peu d'une simple rotation des vibrations, comme à l'incidence normale.*

La *fig.* 6 représente la vibration réfléchie pour le cas actuel. Avant l'action du courant, la vibration réfléchie est rectiligne et dirigée suivant Ox; après l'aimantation du miroir, les vibrations sur le rayon réfléchi s'accomplissent suivant l'ellipse qu'on a tracée, laquelle doit être plus aplatie que celle de la *fig.* 5, et avec son grand axe plus incliné sur la direction primitive des vibrations réfléchies.

Comme on le voit, les résultats que j'ai obtenus, pour le cas actuel, sont tout à fait nouveaux et diffèrent complètement de ceux que M. Kerr et M. Fitzgerald avaient an-

noncés comme communs aux deux cas de vibrations incidentes parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence.

Fig. 6.



13. *Mesure de la rotation.* — On aura une idée de l'intensité de l'action magnéto-optique, en mesurant l'angle dont il faut tourner l'un des deux nicols pour obtenir la compensation presque complète de l'action de l'aimantation, savoir le polariseur si les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence, et l'analyseur si ces mêmes vibrations sont parallèles au plan d'incidence.

J'ai fait beaucoup de ces mesures sous diverses incidences. Voici la conséquence principale à laquelle je suis arrivé : *La rotation mesurée avec le polariseur lorsque les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence est sensiblement égale à la rotation mesurée avec l'analyseur, lorsque, l'angle d'incidence et l'intensité du courant restant les mêmes, les vibrations incidentes sont au contraire parallèles au plan d'incidence.*

Il est juste toutefois de remarquer que, comme il me fallait transporter le cercle divisé en l'appliquant tour à tour au nicol polariseur ou au nicol analyseur, en répétant une même mesure, j'obtins des valeurs numériques qui différaient quelquefois jusqu'à 8′, vraisemblablement à cause de variations de l'angle d'incidence. Mais on arriva toujours à l'égalité qu'on a énoncée plus haut, en prenant les moyennes d'un grand nombre de mesures.

J'ai fait aussi de nombreuses mesures en faisant varier l'angle d'incidence.

Voici les moyennes trouvées dans une première série :

Incidence.	Double rotation.
45°	1°.11′
60	1. 6
76	0.57

Le courant était fourni par 20 couples Bunsen. Dans une autre série de mesures faites avec le courant de 12 couples, j'obtins :

Incidence.	Double rotation.
45°	54′
60	51
76	42
80	33

Donc *la rotation produite par l'aimantation du miroir diminue lorsque l'angle d'incidence croît.*

Mais de ces nombres, et d'autres que je n'ai pas rapportés, on ne peut pas déduire la loi suivant laquelle la rotation varie avec l'angle d'incidence. Avant tout je n'ai fait de mesures que pour un petit nombre d'incidences; puis, si ces mesures étaient suffisamment exactes pour démontrer la décroissance de la rotation lorsque l'incidence croît, elles ne l'étaient pas assez pour bien établir la loi susdite.

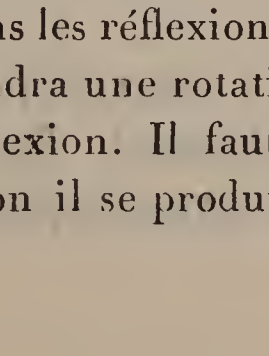
Les mesures deviennent difficiles et incertaines aux grandes incidences. Pour avoir des résultats assez concordants à l'incidence de 80° et au-dessus, il faut mettre le plus grand soin dans l'orientation préalable des nicols, en tenant compte, de la manière que l'on a indiquée au n° 9, du magnétisme rémanent du miroir. Une fois les

nicols bien orientés, il suffit, en effet, d'en faire tourner un d'une quantité minime pour que de notables variations apparaissent dans la valeur de la rotation mesurée par l'autre nicol. Souvent même la rotation de ce dernier nicol change de signe, comme si le phénomène de Kerr changeait de sens; mais la cause de ce changement réside dans l'orientation défectueuse de l'autre nicol.

14. *Expériences avec des réflexions multiples.* — Bien que, dans le cours de mes expériences, je sois arrivé, par l'inversion du courant, à des rotations de 1° environ, j'ai cherché à amplifier le phénomène, en faisant réfléchir plusieurs fois la lumière sur deux miroirs parallèles.

Supposons qu'aux deux pièces polaires P_1, P_2 soient fixés deux miroirs d'acier s_1, s_2, parallèles et très approchés (*fig.* 7), et qu'un rayon polarisé parte de A en se di-

Fig. 7.



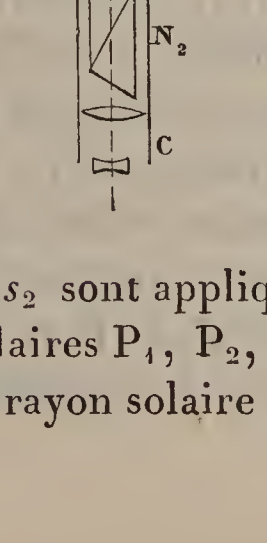
rigeant vers B, en direction perpendiculaire au miroir s_1. Comme le phénomène de Kerr à l'incidence normale se réduit sensiblement à une rotation, les vibrations du rayon AB, en se réfléchissant sur le miroir s_1, tourneront en sens contraire des courants d'Ampère qui représentent l'aimantation du pôle P_1. Le rayon réfléchi tombera sur le miroir s_2 en C, et, par la réflexion, les vibrations tourneront encore en sens contraire des courants d'Ampère du pôle P_2. Ces deux rotations évidemment s'ajoutent. La rotation augmentera encore dans les réflexions successives, et, après n réflexions, on obtiendra une rotation n fois plus grande qu'avec une seule réflexion. Il faut toutefois remarquer que, si avec la rotation il se produit une transformation

de la vibration rectiligne incidente en vibration elliptique réfléchie, à chaque nouvelle réflexion l'ellipse deviendra de moins en moins excentrique; mais l'ellipticité sera très petite si le nombre de réflexions n'est pas trop grand.

Il n'est pas possible de réaliser dans ces conditions l'expérience; mais il est facile d'obtenir plusieurs réflexions entre deux miroirs parallèles, avec une incidence différente de la normale, et, si cette incidence est assez petite et le nombre des réflexions assez limité, on pourra encore négliger l'ellipticité acquise par les vibrations réfléchies et envisager le phénomène comme une rotation. C'est de cette manière que j'ai réalisé l'expérience.

La *fig.* 8 montre la manière dont l'appareil est disposé.

Fig. 8.

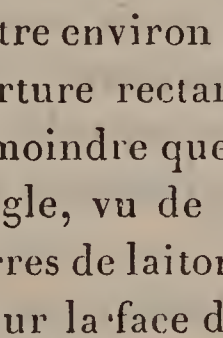


Les deux miroirs s_1, s_2 sont appliqués sur deux faces parallèles des pièces polaires P_1, P_2, dans la position indiquée par la figure. Le rayon solaire traverse le verre jaune

l, l'ouverture carrée du diaphragme M et le polariseur N_1, et tombe sur le miroir s_2, en passant très près du bord du miroir s_1. Après un certain nombre de réflexions sur les deux miroirs, il est envoyé dans le système analyseur, en passant très près du bord du miroir s_2. Mais la *fig.* 8 ne fait pas connaître comment les miroirs sont maintenus en place, malgré l'attraction puissante qui se produit entre eux au moment de l'aimantation. La disposition que, dans ce but, j'ai adoptée, sera comprise par l'examen des *fig.* 9 et 10.

Chacun des miroirs qui ont la forme de demi-cercles et qui sont très minces a été fixé sur une plaque de fer rectangulaire AB (*fig.* 9), épaisse d'environ 3^{mm}. Cette

Fig. 9.

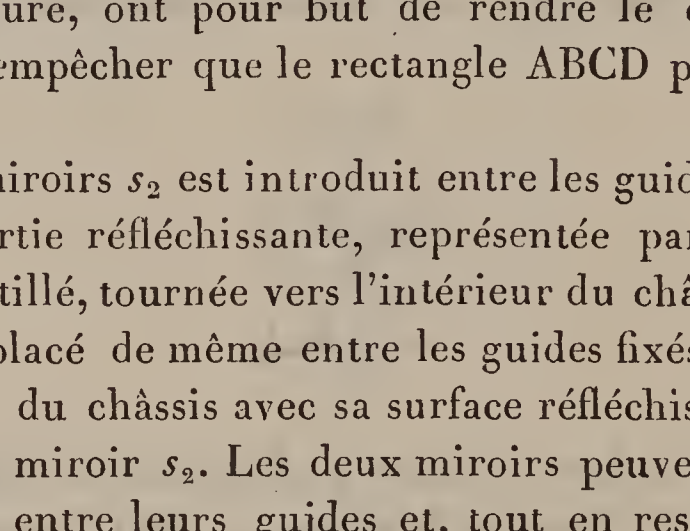


plaque est creusée suivant un demi-cercle BCD, capable de contenir exactement le miroir s_1, de telle manière que la surface soit placée dans le plan de la partie non creusée de la plaque. Deux petites vis à tête mince fixent solidement le miroir. Les miroirs ont acquis ainsi une forme convenable pour être introduits dans le châssis, que la *fig.* 10 montre vue de face ou de côté.

Ce châssis est construit avec un rectangle ABCD de laiton, d'un demi-millimètre environ d'épaisseur, dans lequel on a pratiqué une ouverture rectangulaire EFGH, dont la hauteur EH est un peu moindre que le diamètre BC (*fig.* 9) des miroirs. Ce rectangle, vu de côté, est représenté en B'C' (*fig.* 10). Deux barres de laiton à section rectangulaire IL, MN sont soudées sur la face du rectangle visible dans la figure, en laissant entre elles une distance égale au dia-

mètre BC des miroirs (*fig.* 9). Ces barres, vues de côté, sont représentées en L′ et N′ (*fig.* 10). Deux autres barres semblables L″N″ sont soudées sur l'autre face du rectangle et quatre autres petites barres, qu'on n'a pas représentées

Fig. 10.



dans la figure, ont pour but de rendre le châssis très rigide et d'empêcher que le rectangle ABCD puisse se déformer.

Un des miroirs s_2 est introduit entre les guides IL, MN, avec sa partie réfléchissante, représentée par un demi-cercle pointillé, tournée vers l'intérieur du châssis; le miroir s_1 est placé de même entre les guides fixés sur la face postérieure du châssis avec sa surface réfléchissante tournée vers le miroir s_2. Les deux miroirs peuvent glisser à frottement entre leurs guides et, tout en restant parallèles, peuvent être surposés plus ou moins.

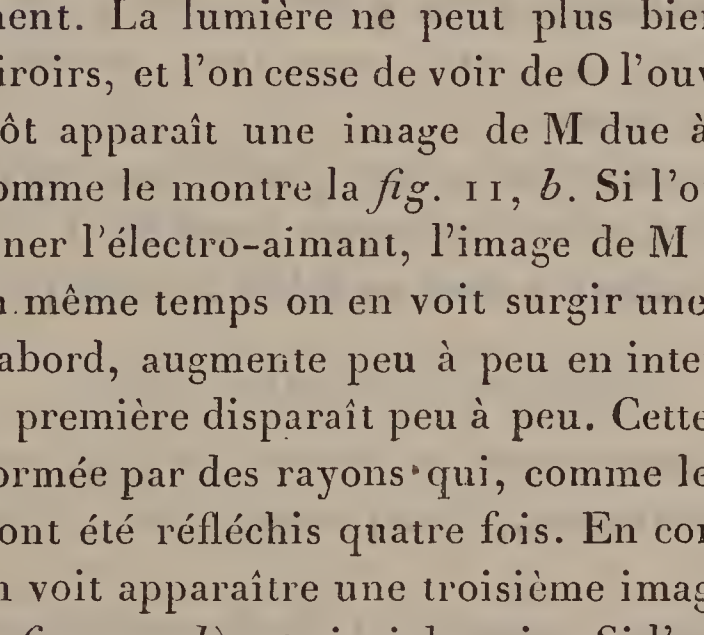
Enfin, comme les deux miroirs font saillie sur les guides, il suffit de les mettre en contact des pièces P_1, P_2 (*fig.* 8) et de fermer pour un moment le courant, pour qu'en force de l'aimantation rémanente, ils restent assez solidement à leur place.

Les miroirs une fois placés, on rencontre quelque difficulté à mettre en place les deux nicols et à savoir le nombre des réflexions que le rayon subit sur les deux miroirs. Mais les difficultés disparaissent si l'on opère de la manière suivante.

Laissant les nicols de côté, on commence par placer l'électro-aimant dans une position telle que les miroirs

soient à peu près parallèles à la droite qui joint l'œil O au diaphragme M (*fig.* 11, *a*) et que ce diaphragme puisse se voir en regardant entre les miroirs. On fait alors tourner lentement l'électro-aimant à peu près autour d'un axe vertical passant au milieu des miroirs, et, pour qu'ils n'aient pas à se déplacer, on tient fermé le courant pendant

Fig. 11.



le mouvement. La lumière ne peut plus bientôt passer entre les miroirs, et l'on cesse de voir de O l'ouverture M ; mais aussitôt apparaît une image de M due à deux réflexions, comme le montre la *fig.* 11, *b*. Si l'on continue à faire tourner l'électro-aimant, l'image de M faiblit peu à peu, et en même temps on en voit surgir une autre qui, très pâle d'abord, augmente peu à peu en intensité, pendant que la première disparaît peu à peu. Cette deuxième image est formée par des rayons qui, comme le montre la *fig.* 11, *c*, ont été réfléchis quatre fois. En continuant la rotation, on voit apparaître une troisième image due à six réflexions (*fig.* 11, *d*), et ainsi de suite. Si l'on veut, par exemple, faire l'expérience avec six réflexions, on n'a qu'à s'arrêter à la troisième image au moment où elle a sa plus grande intensité, placer l'analyseur entre l'œil et les miroirs, et mettre en place le polariseur.

On comprendra aisément que l'angle d'incidence des rayons sur les miroirs sera d'autant plus petit que les deux miroirs sont moins avancés l'un sur l'autre. J'ai fait

l'expérience avec six réflexions, et avec l'incidence de 12° environ. Après avoir placé le polariseur de manière que les vibrations incidentes fussent parallèles au plan d'incidence et tourné l'analyseur jusqu'à l'extinction, ou du moins jusqu'à réduire l'intensité à sa moindre valeur, la lumière augmentait d'une manière remarquable, dès qu'on envoyait le courant dans les bobines. En tournant l'analyseur, on arrivait presque exactement à la faible intensité initiale. Enfin, en changeant le sens du courant, la lumière apparaissait très vivement, et l'on pouvait la réduire de nouveau à peu près à l'intensité initiale, en tournant en sens contraire l'analyseur.

Il est inutile de rapporter la valeur de la rotation obtenue en répétant l'expérience. Il suffit de savoir que cette rotation fut de plus de 3°, pour être convaincu qu'avec quelques perfectionnements on pourra donner au phénomène une intensité assez grande pour qu'on puisse en étudier les lois, peut-être même avec des métaux autres que le fer et l'acier.

On peut rendre les mesures plus exactes en employant, au lieu d'un simple diaphragme percé M, le diaphragme avec lame demi-onde dont on a déjà fait usage (n° 6).

RÉSUMÉ DE LA PREMIÈRE PARTIE.

15. Les expériences qu'on vient de décrire définissent assez complètement, il me semble, le phénomène de Kerr.

A l'incidence normale, il n'est sensiblement qu'une rotation des vibrations incidentes, qui a lieu en sens contraire des courants moléculaires qui représentent l'aimantation du miroir. La vibration réfléchie est rectiligne ou, du moins, elle est elliptique, mais avec une très grande excentricité.

Lorsque l'incidence devient oblique, l'influence de l'orientation des vibrations incidentes apparaît. Cette in-

fluence devient de plus en plus marquée lorsque l'incidence croît.

Avec des vibrations incidentes parallèles au plan d'incidence, le phénomène reste peu différent d'une simple rotation, toujours en sens contraire du courant, car l'action de l'aimantation peut presque complètement se compenser par une rotation de l'analyseur (n° 12). La vibration réfléchie est donc elliptique, mais la trajectoire des particules lumineuses a une excentricité très grande.

Avec des vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence, la vibration elliptique réfléchie est moins excentrique et son grand axe est moins incliné sur la direction que les vibrations avaient avant l'aimantation. On peut, même en ce cas, donner une idée très simple du phénomène, en énonçant que l'action du magnétisme peut être presque complètement compensée avec une rotation du polariseur.

En même temps que cette opposition d'effets se produit entre les rayons polarisés dans les deux azimuts principaux, lorsque l'incidence croît, la rotation, mesurée par celui des deux nicols avec lequel on peut plus complètement compenser l'action magnétique, devient de plus en plus petite. Mais, pour un angle d'incidence donné, elle a sensiblement la même valeur, soit que les vibrations incidentes soient parallèles au plan d'incidence et qu'on la mesure en tournant l'analyseur, soit que les vibrations incidentes soient perpendiculaires au plan susdit, et que la rotation se mesure en tournant le polariseur.

Comme, pour des angles d'incidence assez petits, on peut considérer approximativement le phénomène comme une rotation, j'ai pu amplifier les effets obtenus en faisant réfléchir plusieurs fois la lumière, sous une petite incidence entre deux miroirs d'acier parallèles, constituant les pôles

de nom contraire de l'électro-aimant. Cette expérience est analogue à celle, bien connue, dans laquelle on rend plus grande la rotation du plan de polarisation d'un rayon de lumière, en le faisant parcourir plusieurs fois au moyen de deux miroirs, le corps transparent qui, sous l'influence du magnétisme, produit le phénomène.

Mais la conséquence principale qu'on tire de mes expériences, pour l'intérêt qu'elle a au point de vue théorique, est l'opposition d'effets produits par une rotation d'un des nicols, selon que le rayon est polarisé dans l'un ou l'autre des azimuts principaux. Comme je l'ai expliqué ailleurs, c'est à la précaution prise de masquer les parties du miroir où l'aimantation n'est pas maximum, que je dois d'avoir pu établir cette opposition. Il suffit en effet d'expérimenter avec la surface du miroir entièrement libre pour que toute différence entre les propriétés des rayons polarisés parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence disparaisse presque complètement.

J'ai passé sous silence quelques expériences incomplètes que j'ai faites, soit avec réflexion normale, soit avec réflexion oblique, en employant successivement les rayons simples d'un spectre fourni par un prisme d'Amici, dans le but de voir si une certaine dispersion existait même dans le phénomène de Kerr. Je dirai seulement qu'après ces premiers essais je suis resté presque convaincu de l'existence de cette dispersion, et qu'elle se produit à l'inverse de l'ordinaire; il paraît donc que l'effet de Kerr soit le plus fort avec les rayons rouges, et de plus en plus faible avec les rayons plus réfrangibles.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES THÉORIQUES.

I.

THÉORIE DE M. FITZGERALD.

16. *Principes sur lesquels elle est fondée.* — La seule explication théorique qu'on ait donnée pour le phénomène de M. Kerr est celle de M. Fitzgerald ([1]).

Dans cette théorie le fer aimanté est assimile aux corps transparents doués de pouvoir rotatoire. S'il était transparent, une fois aimanté, il serait traversé avec des vitesses différentes par des rayons polarisés circulairement dans un sens ou dans l'autre, précisément comme le quartz, ou comme, suivant certaines expériences que j'ai publiées autrefois ([2]), les corps qui possèdent le pouvoir rotatoire magnétique. Un rayon circulaire dextrogyre aura donc dans le fer un indice de réfraction différent de celui d'un rayon lévogyre, et, comme presque tous les corps magnétiques font tourner le plan de polarisation en sens contraire du courant, le rayon circulaire sur lequel les vibrations s'accomplissent dans le sens du courant aura la plus grande vitesse de propagation, et l'indice plus petit au passage de l'air au fer (*a*).

([1]) *Proceedings of the Royal Society*, t. XXV, n° 176, p. 447. — *Phil. Mag.* Supplement, june 1877, p. 529.

([2]) *Mémoires de l'Académie royale de Bologne*, 3e série, t. VIII, p. 625. — *N. Cimento*, mai 1878, p. 212.

([3]) M. Fitzgerald, dans son raisonnement que j'ai rapporté ici sans changement, admet que, dans un corps qui fait tourner, par exemple, à droite, le plan de polarisation de la lumière, le rayon dextrogyre ait une vitesse de propagation moindre que celle du lévogyre. Il s'appuie sur une démonstration qui, de premier abord, semble exacte, donnée par Maxwell (*A Treatise on Electricity and Magnetism*, t. II, p. 402). Mais, dans une

Mais, suivant les formules bien connues de Fresnel, l'intensité d'un rayon réfléchi dépend de l'indice de réfraction. Les deux rayons circulaires opposés, dans lesquels on peut décomposer tout rayon polarisé qui tombe sur le fer aimanté, devront donc se réfléchir avec des intensités différentes, d'où certains changements dans les vibrations réfléchies.

Ces principes sont certainement applicables à la réflexion de la lumière sur un corps transparent doué de pouvoir rotatoire, par exemple sur une lame de quartz normale à l'axe. Si l'on tient compte de la valeur des indices de réfraction des rayons circulaires dans ce corps, on peut calculer l'effet produit dans la réflexion, et l'on arrive à des phénomènes en partie analogues à ceux décrits par M. Kerr et M. Fitzgerald, mais extrêmement plus faibles. Il en faudrait conclure à l'existence d'un pouvoir rotatoire très fort dans le fer, ce qui serait très vraisemblable en raison de son pouvoir magnétique.

17. *Théorie de M. Fitzgerald.* — Les principes qu'on a exposés une fois admis, supposons qu'un rayon polarisé tombe obliquement sur le pôle sud d'un aimant, c'est-à-dire sur le pôle où les courants d'Ampère, vus en regardant vers le pôle, sont lévogyres, et admettons pour la clarté que les vibrations incidentes soient perpendiculaires au plan d'incidence. Nous pourrons décomposer le rayon incident en deux rayons circulaires, l'un dextrogyre, l'autre lévogyre ; chacun de ces rayons sera représenté par deux vibrations rectilignes, l'une dans la direction primitive, l'autre dans le plan d'incidence, avec un retard relatif d'un quart d'onde. En vertu des principes expliqués plus haut, le rayon dextrogyre aura un indice plus grand et se réflé-

---

Note présentée à l'Académie de Bologne (4e série, t. VI), je viens de démontrer que Maxwell s'est mépris, et que, dans un corps qui fait tourner à droite le plan de polarisation, la vitesse d'un rayon dextrogyre est, au contraire, plus grande que celle d'un rayon lévogyre.

chira avec une intensité plus grande que le lévogyre; par conséquent, les deux vibrations rectilignes dirigées dans le plan d'incidence, l'une appartenant au rayon dextrogyre, l'autre au lévogyre, qui avant la réflexion étaient égales et contraires, deviennent inégales et donnent une résultante égale à leur différence, dirigée à gauche.

On a donc deux vibrations rectilignes, dont l'une, perpendiculaire au plan d'incidence, résulte de la somme de celles qui, avant la réflexion, formaient la vibration incidente, l'autre parallèle au même plan, dirigée à gauche.

Si aucun autre phénomène ne se produisait, ces deux vibrations se composeraient en une vibration elliptique, ayant un de ses axes dans le plan d'incidence, car entre les deux vibrations existe toujours une différence de phase de $\frac{\pi}{2}$. Mais il faut mettre en ligne de compte la nature métallique du corps réfléchissant. Une nouvelle différence de phase s'établit donc entre les deux vibrations, la seconde étant en retard sur la première, et par conséquent la vibration résultante aura ses axes inclinés sur le plan d'incidence.

Si l'incidence est de 76°, la différence de phase nouvelle sera de $\frac{\pi}{2}$, et la vibration résultante sera rectiligne.

On a vu (art. 3) que M. Fitzgerald a vérifié sa théorie pour l'incidence de 60°; mais il n'a expérimenté ni à l'incidence normale, ni à l'incidence principale.

18. *Objections.* — Il me semble, avant tout, difficile d'admettre, dans cette explication, la double décomposition que la vibration incidente doit subir. Si elle se décompose en deux vibrations circulaires qui se réfléchissent avec des intensités différentes, on ne comprend pas comment puisse en même temps s'établir une différence de phase entre les composantes parallèle et perpendiculaire

au plan d'incidence. Les deux manières de décomposer successivement la vibration donnée sont légitimes comme artifice d'analyse, mais il faut les repousser comme explication d'un phénomène physique unique.

Mais, laissant de côté cette objection générale, il suffit de penser que cette théorie ne rend compte d'aucune différence d'effets entre des rayons polarisés dans les deux azimuts principaux, pour la faire abandonner.

En outre, certaines conséquences qu'on peut tirer de la théorie de M. Fitzgerald sont contredites par les expériences.

On a vu en effet que, suivant cette théorie, lorsque l'incidence est la principale, la vibration réfléchie est rectiligne, ce que l'expérience ne vérifie pas.

Lorsque l'incidence est normale, la différence de phase due à la nature métallique du corps réfléchissant est zéro. La vibration réfléchie est donc elliptique, et son grand axe est dirigé suivant la vibration incidente. Or, si cela était, il ne serait pas possible de faire diminuer la lumière apparue lors de la fermeture du courant, et chaque déplacement de l'analyseur devrait la faire augmenter encore. Les expériences du n° 7 montrent, au contraire, qu'en tournant l'analyseur on compense presque parfaitement l'action magnétique.

On peut donc conclure que la théorie dont nous nous sommes occupé jusqu'ici ne rend pas compte des phénomènes observés.

II.

NOUVELLE THÉORIE.

19. *Principes sur lesquels elle se fonde.* — J'ai tenté diverses voies pour arriver à une théorie des phénomènes tels que je les avais observés, mais tout d'abord aucune explication ne me semblait capable de rendre compte des

différents effets produits avec les rayons polarisés dans l'un ou dans l'autre des deux azimuts principaux. Entre autres, j'ai cherché à appliquer la conception des *tranches* (1) de Fresnel, suivant laquelle les particules placées à l'intérieur du corps réfléchissant concourent au phénomène de la réflexion. Si ce corps a un pouvoir rotatoire, entre des rayons circulaires de sens opposé doit s'établir une différence de phase, en conséquence de leur différence de vitesse. Mais de quelque façon que je cherchasse à tenir compte et de cette différence de phase et de celle due à la nature métallique du pôle, je n'arrivai jamais à une théorie qui s'accordait avec les phénomènes observés.

Enfin j'eus l'idée d'une certaine analogie entre le phénomène de M. Kerr aux différentes incidences, et le phénomène de la double réfraction elliptique, prévu et démontré par M. Airy (2), et je suis arrivé à établir les principes de la théorie que j'exposerai dans ce Chapitre. Ces principes découlent des considérations suivantes.

On sait que, lorsqu'un rayon polarisé se réfléchit sous une incidence oblique à la surface d'un métal, les deux vibrations, l'une perpendiculaire, l'autre parallèle au plan d'incidence, dans lesquelles on peut décomposer la vibration incidente, acquièrent dans la réflexion une différence de phase, nulle à l'incidence normale et croissant de zéro à π lorsque l'incidence varie de 0° à 90°. On sait de plus qu'en même temps les deux vibrations composantes diminuent d'amplitude de quantités différentes. De là la polarisation elliptique que les métaux produisent par réflexion.

Comme le retard et la plus grande diminution d'amplitude appartiennent à la vibration parallèle au plan d'inci-

---

(1) Billet, *Optique physique*, t. I, p. 120.
(2) Billet, t. II, p. 456.

dence, on peut dire que, lorsque les vibrations incidentes admettent une composante parallèle à la surface du métal, elles se réfléchissent avec un retard plus grand et diminuent plus en intensité que lorsqu'elles sont parallèles à la même surface, comme si les particules superficielles des métaux avaient une aptitude différente à vibrer parallèlement ou perpendiculairement à la surface dont elles font partie, ou, si l'on veut, comme si dans les deux cas les vibrations pénétraient différemment à l'intérieur du métal.

Cela posé, il me semble naturel de supposer que, lorsque des vibrations circulaires dextrogyres ou lévogyres se réfléchissent normalement sur le pôle magnétique, elles se trouvent en conditions semblables à celles des deux composantes considérées plus haut, et que soit les dextrogyres, soit les lévogyres doivent prendre une amplitude plus petite et un plus grand retard. Le magnétisme, phénomène de nature rotatoire, doit en effet communiquer au fer une aptitude différente à vibrer circulairement dans un sens ou dans l'autre ou, si l'on veut, une aptitude différente à être pénétré par des rayons dextrogyres ou lévogyres.

Admettons donc que ces deux rayons circulaires, de sens opposé, dans lesquels tout rayon polarisé qui tombe normalement sur le pôle peut se décomposer, celui dont les vibrations s'accomplissent dans le sens du courant aimantant, soit retardé par rapport à l'autre et perde le plus en amplitude. Après la réflexion, les deux rayons circulaires produiront un rayon elliptique, et le grand axe de l'ellipse fera un certain angle avec la vibration incidente, comme on le démontrera dans la suite. Si l'on admettait seulement le retard relatif et non la diverse diminution d'intensité, la vibration réfléchie serait rectiligne et inclinée sur l'incidente en sens contraire du courant; en admettant une chose et l'autre outre la déviation, on aura aussi transformation de la vibration rectiligne en une elliptique.

Avec notre hypothèse on explique donc le phénomène de M. Kerr à l'incidence normale.

Il est évident qu'à partir de l'incidence normale et pour des incidences croissantes le phénomène devra devenir plus complexe, car à la structure produite par l'aimantation se superpose celle propre des métaux en général. Mais l'expérience montre que l'effet dû à l'aimantation devient de plus en plus faible, ce qu'on pouvait prévoir, car dans tout cas de réflexion (métallique, cristalline, etc.), l'influence de la structure du corps réfléchissant tend à disparaître en s'approchant de l'incidence rasante. Pour rendre compte du phénomène de M. Kerr à toutes les incidences, il faut donc coordonner, avec continuité, ce qui a lieu à l'incidence normale avec ce qui a lieu à l'incidence rasante.

A cet effet j'admets, comme principe fondamental de la théorie, qu'aux incidences comprises entre 0° et 90° le retard relatif et la différente diminution d'amplitude dans la réflexion ont lieu entre des rayons elliptiques, d'excentricité d'autant plus grande, que l'angle d'incidence s'approche plus de 90°, ces rayons elliptiques se transformant en circulaires pour l'incidence normale, et en rectilignes pour l'incidence de 90°.

Nous allons faire voir qu'à ces transformations se prêtent précisément les rayons elliptiques *réciproques,* avec lesquels M. Airy a pu établir un passage graduel des rayons circulaires inverses, qui dans le quartz ont une vitesse différente dans la direction de l'axe, aux rayons à vibrations rectilignes qui ont une vitesse différente dans les directions perpendiculaires à l'axe. C'est ainsi qu'on peut dire que la nouvelle théorie est à celle de la réflexion métallique comme la théorie de la double réfraction elliptique du quartz, créée par M. Airy, est à la théorie ordinaire de la double réfraction. Pour plus de clarté, occupons-nous d'abord précisément de la réflexion métallique ordinaire.

20. *Représentation analytique du rayon incident et du rayon réfléchi par un métal.* — On sait que généralement on peut traiter tout problème de composition de vibrations, soit en employant la formule qui donne, en fonction du temps, la distance de la particule vibrante de sa position d'équilibre, soit la formule qui donne, en fonction du temps aussi, la vitesse de la particule. Nous nous rangerons à la première manière, et si s est la distance de la particule mobile à sa position d'équilibre, a l'amplitude de la vibration, t le temps, N le nombre de vibrations par seconde, φ la phase, on peut écrire

$$s = a \sin(2\pi N t - \varphi).$$

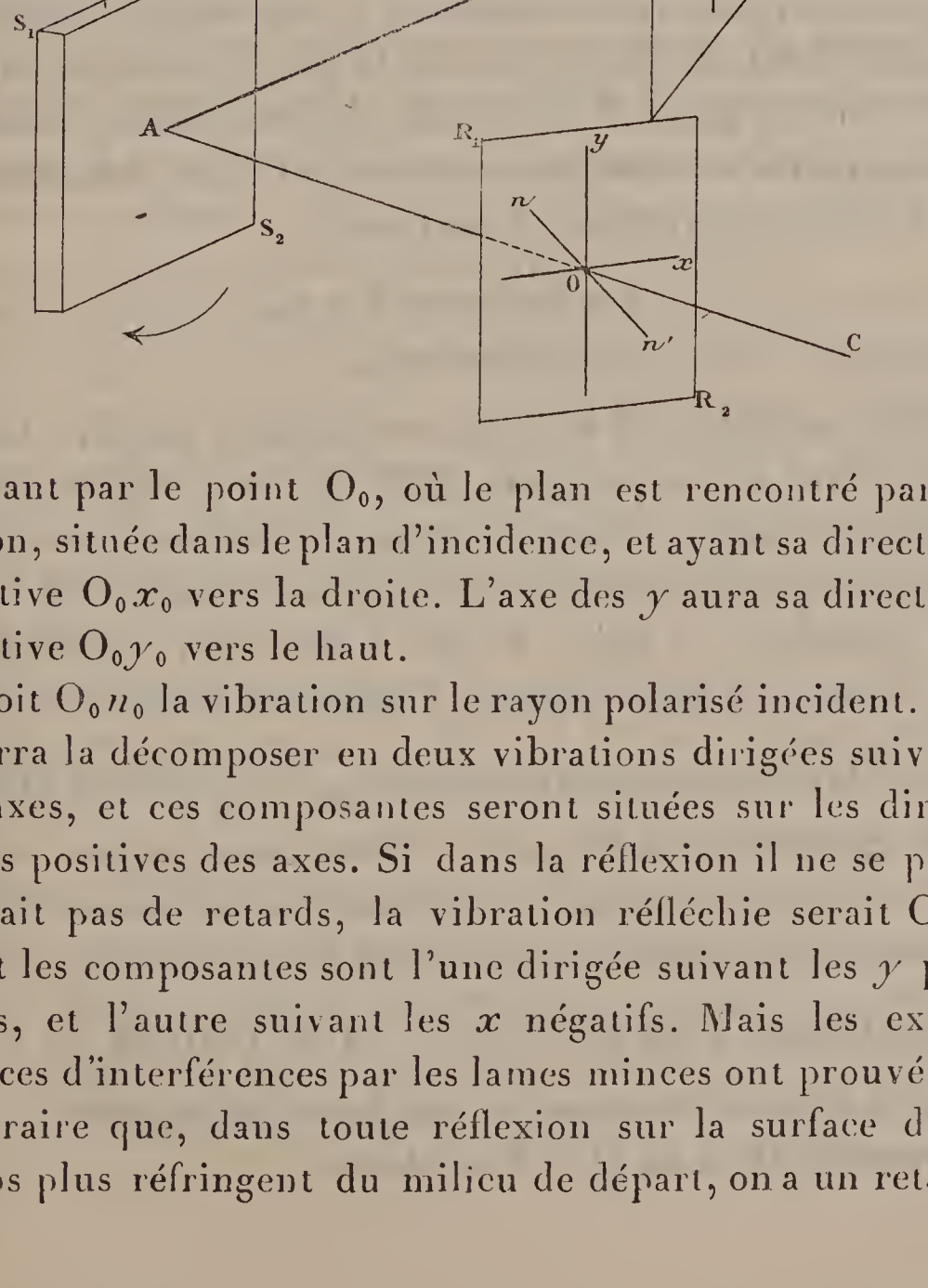
Au lieu du sinus, on pourrait prendre le cosinus, car cela serait équivalent à changer l'origine du temps. Il suffit en effet de changer t en $t + \frac{1}{4N}$, pour que dans cette formule le sinus se change dans le cosinus.

Cela posé avec clarté, voyons comment on peut représenter les vibrations réfléchies par un métal, et, pour éviter toute incertitude relative aux signes des composantes, référons-les à des axes orthogonaux, avec les conventions suivantes.

Soit $S_1 S_2$ (*fig.* 12) la surface réfléchissante, laquelle a été supposée de forme rectangulaire, pour donner plus d'évidence à la figure en perspective. Soient BA le rayon incident, AC le rayon réfléchi, $I_1 I_2$ une portion rectangulaire d'un plan normal au rayon incident, et $R_1 R_2$ une portion semblable d'un plan normal au rayon réfléchi. Admettons toujours de regarder le plan $R_1 R_2$ en se tenant dans le prolongement du rayon réfléchi, c'est-à-dire de manière à recevoir dans l'œil ce rayon, et à partir du point O où le plan $R_1 R_2$ est traversé par le rayon AC, prenons la direction positive de l'axe Ox dans le plan d'incidence et vers la droite, et pour direction positive de

l'axe Oy une perpendiculaire à Ox de bas en haut, comme le montre la *fig.* 12. De même nous supposerons toujours d'observer le plan $I_1 I_2$ en nous tenant près du miroir, c'est-à-dire de manière à recevoir dans l'œil le rayon incident, et nous prendrons comme axe des x une droite

Fig. 12.



passant par le point O_0, où le plan est rencontré par le rayon, située dans le plan d'incidence, et ayant sa direction positive $O_0 x_0$ vers la droite. L'axe des y aura sa direction positive $O_0 y_0$ vers le haut.

Soit $O_0 n_0$ la vibration sur le rayon polarisé incident. On pourra la décomposer en deux vibrations dirigées suivant les axes, et ces composantes seront situées sur les directions positives des axes. Si dans la réflexion il ne se produisait pas de retards, la vibration réfléchie serait On, dont les composantes sont l'une dirigée suivant les y positifs, et l'autre suivant les x négatifs. Mais les expériences d'interférences par les lames minces ont prouvé au contraire que, dans toute réflexion sur la surface d'un corps plus réfringent du milieu de départ, on a un retard

de demi-onde ou une différence de phase égale à π. Les deux composantes de la vibration réfléchie changent donc de signe : celle dirigée suivant x deviendra positive, et celle dirigée suivant y négative, et la vibration réfléchie sera On'.

Si, par conséquent, $a \sin 2\pi N t$, ou simplement $\sin\theta$, en posant $2\pi N t = \theta$ et $a = 1$, est la vibration $O_0 n_0$, ses composantes seront

$$x_0 = \cos\alpha \sin\theta,$$
$$y_0 = \sin\alpha \sin\theta,$$

α étant l'angle de n_0 avec x_0. Pour passer aux composantes de la vibration réfléchie, il suffit de considérer que, pour les raisons qu'on vient de donner, y_0 doit changer de signe, que la vibration dirigée suivant le plan d'incidence prend un retard de phase Φ, et qu'enfin les amplitudes des deux composantes sont réduites diversement. Les composantes de la vibration réfléchie seront donc

$$x = K \cos\alpha \sin(\theta - \Phi),$$
$$y = H \sin\alpha \sin\theta.$$

Les coefficients H et K ont été mesurés par M. Jamin pour le fer et quelque autre métal. Ils sont toujours moindres que l'unité, deviennent égaux à l'incidence normale, pendant qu'aux incidences obliques on a toujours $K < H$. La différence de phase Φ, qui a été aussi mesurée par M. Jamin, est égale à zéro à l'incidence normale et croît avec l'incidence, devenant égale à $\frac{\pi}{2}$ à l'incidence principale de 76° pour le fer, et à π à l'incidence de 90°.

La vibration réfléchie représentée par les formules précédentes est généralement elliptique. Elle devient rectiligne lorsque α est ou zéro ou un multiple de $\frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire lorsque la vibration incidente est ou parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence.

Pour l'incidence de 76° environ, pour laquelle Φ devient égal à $\frac{\pi}{2}$, la vibration elliptique réfléchie a ses axes dirigés suivant les axes des coordonnées. Pour les autres incidences, ils sont obliques.

Enfin, le sens dans lequel la vibration elliptique est décrite par la particule vibrante dépend de la valeur de α. Si $\alpha < 90°$, comme dans la *fig.* 12, le rayon réfléchi est lévogyre, comme on peut le reconnaître en construisant les valeurs de x et y correspondant à $\theta = 0$, puis ceux qui correspondent à des valeurs croissantes de θ. Si α est compris entre 90° et 180°, la composante x change de signe et le rayon réfléchi devient dextrogyre. Par analogie, pour α compris entre 180° et 270° le rayon réfléchi est lévogyre, et, pour α compris entre 270° et 360°, il est dextrogyre de nouveau. Les rayons réfléchis à vibrations rectilignes qu'on a pour les valeurs 0, 90°, 180°, 270° de α forment donc le passage entre les rayons dextrogyres et lévogyres.

On n'aura pas occasion d'employer directement les formules qu'on vient de donner, mais elles étaient indispensables, soit pour établir les conventions relatives aux signes des composantes ou la valeur des phases, soit pour qu'on puisse voir quelles différences et quelles analogies existent entre la réflexion métallique et celle qui a lieu sur le pôle d'un aimant.

21. *Décomposition d'un rayon polarisé en deux rayons elliptiques réciproques.* — Voyons à présent comment un rayon polarisé peut se décomposer en deux rayons elliptiques réciproques ayant les axes de leurs vibrations suivant deux directions données.

Nous dirons *rayons elliptiques réciproques* (en généralisant un peu la définition de Billet) ceux pour lesquels les ellipses décrites par les particules vibrantes sont semblables, et le grand axe de l'une est perpendiculaire au grand axe de l'autre.

Soient deux directions orthogonales Ox, Oy, établies pour les axes des ellipses. Nous considérerons trois cas, suivant que la vibration à décomposer est : 1° dirigée suivant Ox, 2° suivant Oy, 3° dans un azimut quelconque.

Premier cas. — Soit

$$x = \sin\theta$$

la vibration à décomposer. Évidemment les composantes suivantes satisfont aux conditions voulues [1] :

$$(1)\quad \begin{cases} x_1 = \dfrac{1}{1+p^2}\sin\theta, \\ y_1 = \mp\dfrac{p}{1+p^2}\cos\theta; \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} x_2 = \dfrac{p^2}{1+p^2}\sin\theta, \\ y_2 = \pm\dfrac{p}{1+p^2}\cos\theta. \end{cases}$$

En effet, on voit d'abord que, étant $y_1 + y_2 = 0$ et $x_1 + x_2 = x$, ces quatre vibrations sont équivalentes à la vibration donnée. Mais on voit de plus que $x_1 y_1$ et $x_2 y_2$ sont deux rayons elliptiques, que le rapport des axes des deux ellipses est p et que les axes dirigés suivant Oy sont égaux, ce qui prouve que les grands axes sont à angle droit.

Les flèches qu'on a tracées près des formules indiquent le sens dans lequel les deux ellipses sont parcourues, lorsque, dans les valeurs de y_1 et y_2, on prend le signe supérieur. Si l'on prenait le signe inférieur, on devrait changer la place aux deux flèches.

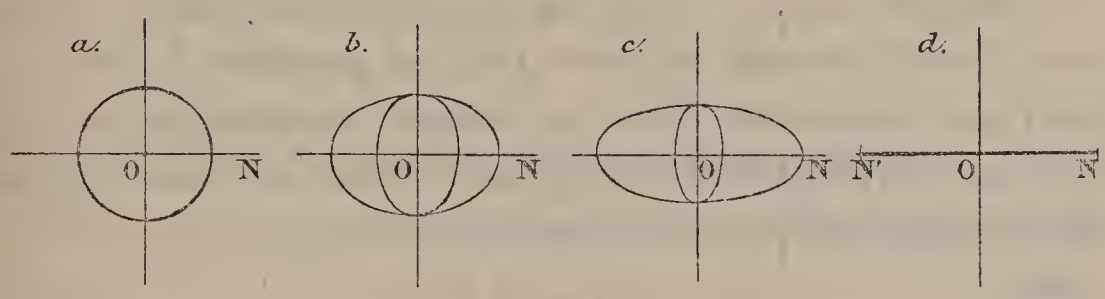
Si l'on pose $p = 0$, les vibrations (1) et (2) se réduisent à la vibration donnée. Si l'on pose au contraire $p = 1$, les deux rayons deviennent circulaires. Pour des valeurs de p comprises entre 0 et 1, on aura donc une transformation graduelle de rayons à vibrations rectilignes à rayons cir-

[1] Billet, t. II, p. 203.

culaires, en passant par des rayons elliptiques de toutes les excentricités. C'est ainsi que nous supposons avoir lieu la décomposition du rayon incident, lorsque le phénomène de M. Kerr se produit. Évidemment on devra supposer $p = 1$ à l'incidence normale, parce que, à cette incidence, se manifeste une différence de phase entre des rayons circulaires; $p > 0$ et $p < 1$ aux incidences comprises entre 0° et 90°, et $p = 0$ à l'incidence de 90°, parce qu'à cette incidence le fer se comporte comme s'il n'était pas aimanté.

Dans les *fig.* 13, *a*, *b*, *c*, *d*, on a tracé les ellipses cor-

Fig. 13.



respondantes aux rayons (1) et (2), pour quatre valeurs particulières de p, respectivement pour $p = 1$; 0,75; 0,50; 0. ON représente l'amplitude de la vibration donnée.

Deuxième cas. — Soit à présent

$$y = \sin\theta$$

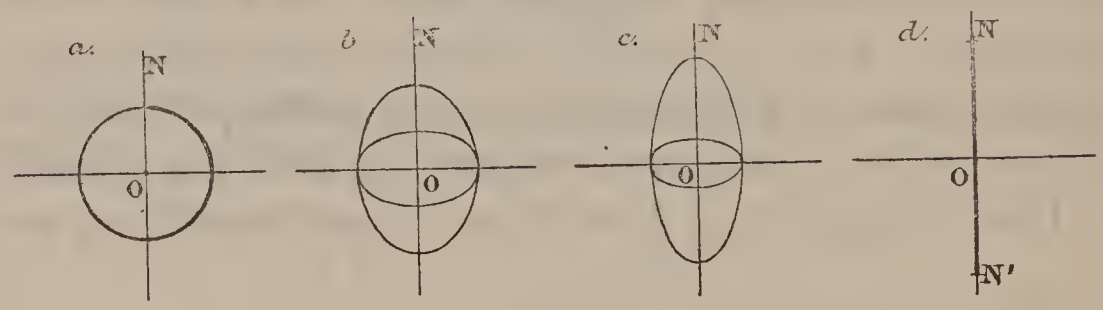
la vibration donnée. Elle se décomposera dans les rayons elliptiques suivants :

$$(3)\quad \begin{cases} x_1 = \dfrac{p}{1+p^2}\cos\theta, \\ y_1 = \dfrac{1}{1+p^2}\sin\theta; \end{cases}$$

$$(4)\quad \begin{cases} x_2 = \pm\dfrac{p}{1+p^2}\cos\theta, \\ y_2 = \dfrac{p^2}{1+p^2}\sin\theta. \end{cases}$$

Pour $p = 0$, tout se réduit à $y = \sin\theta$, et pour $p = 1$ on a deux rayons circulaires de sens opposé. La *fig.* 14, *a*, *b*, *c*, *d*, montre les deux ellipses, pour les valeurs 1, 0,75; 0,50; 0 de p, ON étant la vibration donnée.

Fig. 14.



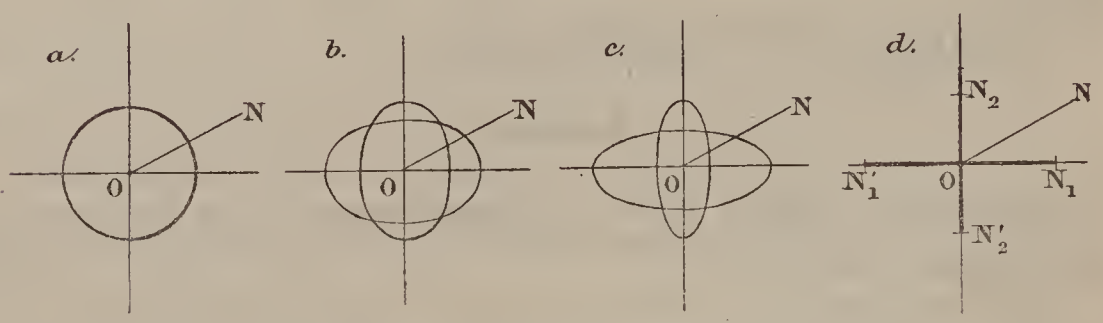
Troisième cas. — Nous traiterons le cas général seulement dans le but de montrer qu'il est possible de décomposer une vibration dans un azimut quelconque, en vibrations elliptiques réciproques, ayant les axes dirigés suivant deux directions données Ox, Oy.

Soit

$$n = \sin\theta$$

la vibration donnée ON (*fig.* 15, *d*) qui fait un angle ω

Fig. 15.



avec Ox. On pourra la décomposer suivant les axes, et l'on aura les composantes

$$x = \cos\omega \sin\theta, \quad y = \sin\omega \sin\theta.$$

La première de ces vibrations pourra se décomposer en deux vibrations elliptiques réciproques, comme celle considérée dans le premier cas; la deuxième pourra de même se décomposer comme la vibration du deuxième cas. Réu-

nissant alors les vibrations qui appartiennent à des rayons d'égal sens, on aura

$$x_1 = \frac{1}{1+p^2}\cos\omega\sin\theta - \frac{p}{1+p^2}\sin\omega\cos\theta,$$

$$y_1 = \frac{p}{1+p^2}\cos\omega\cos\theta + \frac{p^2}{1+p^2}\sin\omega\sin\theta,$$

$$x_2 = \frac{p^2}{1+p^2}\cos\omega\sin\theta + \frac{p}{1+p^2}\sin\omega\cos\theta,$$

$$y_2 = -\frac{p}{1+p^2}\cos\omega\cos\theta + \frac{1}{1+p^2}\sin\omega\sin\theta.$$

Si à présent on pose

$$\frac{1}{1+p^2}\cos\omega = A_1\cos\alpha_1, \quad \frac{p}{1+p^2}\sin\omega = A_1\sin\alpha_1,$$

la vibration x_1 prendra la forme simple ordinaire.

En opérant de même pour les autres vibrations, on aura

$$x_1 = A_1\sin(\theta - \alpha_1),$$
$$y_1 = B_1\sin(\theta - \beta_1),$$
$$x_2 = B_2\sin(\theta - \alpha_2),$$
$$y_2 = B_2\sin(\theta - \beta_2);$$

$$A_1^2 = \frac{p^2\sin^2\omega + \cos^2\omega}{(1+p^2)^2},$$

$$B_1^2 = p^2\frac{p^2\sin^2\omega + \cos^2\omega}{(1+p^2)^2},$$

$$A_2^2 = p^2\frac{p^2\cos^2\omega + \sin^2\omega}{(1+p^2)^2},$$

$$B_2^2 = \frac{p^2\cos^2\omega + \sin^2\omega}{(1+p^2)^2};$$

$$\tang\alpha_1 = p\tang\omega,$$

$$\tang\beta_1 = -\frac{1}{p\tang\omega};$$

$$\tang\alpha_2 = -\frac{\tang\omega}{p},$$

$$\tang\beta_2 = \frac{p}{\tang\omega}.$$

On tire de ces équations

$$\operatorname{tang}\alpha_1 \operatorname{tang}\beta_1 = -1, \quad \operatorname{tang}\alpha_2 \operatorname{tang}\beta_2 = -1$$

et, par conséquent,

$$\operatorname{tang}(\beta_1 - \alpha_1) = \infty, \quad \operatorname{tang}(\beta_2 - \alpha_2) = \infty.$$

Entre x_1 et y_1, comme aussi entre x_2 et y_2, existe donc une différence de phase de $\frac{\pi}{2}$, et les rayons $x_1 y_1$, $x_2 y_2$ sont elliptiques, avec les axes des ellipses suivant Ox et Oy. De plus, on a

$$B_1 = \pm p A_1, \quad A_2 = \pm p B_2,$$

ce qui prouve que le rapport des axes est p pour les deux ellipses, et que le grand axe de l'une est dirigé suivant le petit axe de l'autre.

La décomposition en rayons elliptiques réciproques, ayant les axes des ellipses suivant deux directions préétablies, est donc possible, même lorsque la vibration à décomposer n'est pas dirigée suivant l'une de ces deux directions. Dans le premier et dans le deuxième cas, le petit axe de la plus grande ellipse était égal au grand axe de la petite, ce qui n'a pas lieu dans le cas général.

Dans les *fig.* 15, *a*, *b*, *c*, *d*, on a tracé les ellipses qui correspondent aux valeurs 1 ; 0,75 ; 0,50 ; 0 de p, en supposant $\omega = 30°$. Pour $p = 1$ les deux rayons deviennent circulaires (*fig.* 15 *a*), et pour $p = 0$ on a les vibrations rectilignes $N_1 N'_1$, $N_2 N'_2$ (*fig.* 15 *d*).

Nous n'aurons pas occasion de faire usage de la décomposition générale du troisième cas, car on traitera séparément la réflexion sur le pôle, ou d'un rayon ayant ses vibrations perpendiculaires au plan d'incidence, ou d'un rayon ayant ses vibrations dans ce plan. Une fois trouvées pour ces deux cas les composantes de la vibration réfléchie, on pourra les faire servir aussi au calcul des composantes

de la vibration réfléchie pour le cas où la vibration inc dente est dirigée dans un azimut quelconque.

22. *Réflexion d'un rayon polarisé perpendiculairement au plan d'incidence.* — Soit

$$x_0 = \sin\theta$$

la vibration sur le rayon incident, dirigée suivant $O_0 x_0$ (*fig.* 12). Décomposons-la en vibrations elliptiques par les formules (1) et (2), et voyons avant tout quel est le signe à donner à y_1 et y_2.

Admettons que le courant aimantant soit dextrogyre, comme l'indiquent les flèches de la *fig.* 12. Il faudra choisir les signes de y_1 et y_2 de manière que celui des deux rayons elliptiques qui pour $p = 0$ se réduit à la vibration donnée, que nous savons être retardée dans la réflexion métallique ordinaire, devienne en même temps pour $p = 1$ celui des deux rayons circulaires qui est retardé lorsque le phénomène de M. Kerr se produit à l'incidence normale. Mais à cette incidence les vibrations tournent en sens contraire du courant; donc, des deux rayons circulaires, le retardé est celui sur lequel les vibrations s'accomplissent en même sens du courant. Ce rayon, à cause des conventions adoptées, est lévogyre. Il faut donc que celui des deux rayons (1) et (2) qui pour $p = 0$ se réduit à x_0 soit un rayon lévogyre pour $p = 1$. On doit donc prendre dans les valeurs de y_1 et y_2 les signes supérieurs. Mais comme, à cause de l'inversion de position de l'observateur et de la perte de demi-onde, on doit changer le signe des composantes dirigées suivant la perpendiculaire au plan d'incidence, pour passer du rayon incident au rayon réfléchi, on prendra directement dans les valeurs de y_1 et y_2 les signes inférieurs. Le rayon réfléchi sera le résultant des rayons (1) et (2), en supposant le premier retardé par rapport au second, et en les multipliant par deux coefficients k et h différents, précisément comme on fait dans la réflexion

métallique pour les deux rayons composants polarisés dans les azimuts principaux. Si φ est la différence de phase entre les deux composants elliptiques, une fois réfléchis, ils deviendront

$$(5)\qquad \begin{cases} x_1 = \dfrac{k}{1+p^2}\sin(\theta-\varphi), \\ y_1 = \dfrac{kp}{1+p^2}\cos(\theta-\varphi); \end{cases}$$

$$(6)\qquad \begin{cases} x_2 = \dfrac{hp^2}{1+p^2}\sin\theta, \\ y_2 = -\dfrac{hp}{1+p^2}\cos\theta. \end{cases}$$

La vibration réfléchie aura donc pour composantes suivant les axes Ox, Oy (*fig.* 12)

$$(7)\qquad \begin{cases} X = \dfrac{k}{1+p^2}\sin(\theta-\varphi) + \dfrac{kp^2}{1+p^2}\sin\theta, \\ Y = \dfrac{kp}{1+p^2}\cos(\theta-\varphi) - \dfrac{hp}{1+p^2}\cos\theta. \end{cases}$$

Évidemment, si le courant aimantant avait une direction contraire à celle qu'on a supposée, il faudrait prendre les signes supérieurs dans les valeurs de y_1 et y_2 des formules (1) et (2). Cela équivaut à changer le signe de p dans les formules (7). Cette observation est valable pour les autres équations que nous aurons à écrire.

Comme l'effet dû à l'aimantation du fer est toujours très petit, on pourra admettre que k et h sont peu différents de K et H; en conséquence, pendant que vraisemblablement on a $k = h$ pour l'incidence de 90°, on aura $k < h$ aux autres incidences. De même φ sera peu différent de Φ; mais, pendant que Φ dans la réflexion métallique ordinaire varie de zéro à π, lorsque l'incidence varie de zéro à 90°, φ a une valeur φ_0 à l'incidence normale, et croît jusqu'à π lorsque l'incidence croît jusqu'à 90°.

23. *Cas de la réflexion normale.* — Dans ce cas on doit poser $p = 1$. Au lieu de k et h, nous écrirons k_0 et h_0. Les formules (7) deviennent ainsi

$$(8)\qquad \begin{cases} X = \frac{k_0}{2}\sin(\theta - \varphi_0) + \frac{h_0}{2}\sin\theta, \\ Y = \frac{k_0}{2}\cos(\theta - \varphi_0) - \frac{h_0}{2}\cos\theta. \end{cases}$$

Pour voir quelle est la nature de la vibration réfléchie, cherchons ses composantes X_1, Y_1, suivant deux nouveaux axes placés de manière que l'axe Ox soit compris entre les directions positives des Ox, Oy et soit incliné sur Ox d'un angle $\frac{\varphi_0}{2}$. On aura

$$X_1 = X\cos\frac{\varphi_0}{2} + Y\sin\frac{\varphi_0}{2} = \frac{k_0}{2}\cos\frac{\varphi_0}{2}\sin(\theta - \varphi_0)$$
$$+ \frac{h_0}{2}\cos\frac{\varphi_0}{2}\sin\theta + \frac{k_0}{2}\sin\frac{\varphi_0}{2}\cos(\theta - \varphi) - \frac{h_0}{2}\sin\frac{\varphi}{2}\cos\theta,$$

ou encore

$$(8')\qquad \begin{cases} X_1 = \frac{h_0 + k_0}{2}\sin\left(\theta - \frac{\varphi_0}{2}\right), \\ \text{et analoguement} \\ Y_1 = -\frac{h_0 - k_0}{2}\cos\left(\theta - \frac{\varphi_0}{2}\right). \end{cases}$$

Ces équations représentent évidemment une vibration elliptique dont le grand axe est dans la direction Ox_1, et fait par conséquent un angle $\frac{\varphi_0}{2}$ avec la vibration incidente. Pour que l'ellipse devînt une droite, il faudrait supposer $k_0 = h_0$. Si ces deux coefficients ne sont pas égaux, ils sont au moins très peu différents, car l'expérience montre (7) que le phénomène de M. Kerr à l'in-

cidence normale est sensiblement une rotation. C'est en effet très vraisemblable que la différence $h_0 - k_0$ soit petite, comme est petite la différence de phase φ_0. La rotation, mesurée expérimentalement à la réflexion normale, est donc égale à $\frac{\varphi_0}{2}$.

Si, dans les formules (8'), on suppose

$$\theta = \frac{\varphi_0}{2},$$

on a

$$X_1 = 0, \quad Y_1 = -\frac{h_0 - k_0}{2},$$

et, si θ croît à partir de cette valeur particulière, X_1 prend des valeurs positives croissantes et Y des valeurs négatives qui vont en diminuant. En construisant graphiquement ces valeurs, on reconnaît qu'elles décrivent une ellipse en sens contraire du mouvement des aiguilles d'une montre. Le rayon réfléchi est donc lévogyre, ou encore la particule vibrante sur le rayon réfléchi se meut en sens contraire du courant aimantant.

24. *Réflexion d'un rayon polarisé dans le plan d'incidence.* — Soit

$$y_0 = \sin\theta$$

la vibration incidente. Décomposons-la, au moyen des formules (3) et (4), en vibrations elliptiques réciproques ayant leurs axes dans les deux azimuts principaux. Il faut voir quel est le signe à donner aux vibrations x_1, x_2.

Comme, lorsque le fer n'est pas aimanté, la vibration dirigée suivant la perpendiculaire au plan d'incidence est en avance sur l'autre composante, le rayon elliptique (3), qui, pour $p = 0$, se réduit à $y_1 = \sin\theta$, doit être en avance sur le rayon (4), ou le rayon (4) en retard par rapport à (3). Mais, le courant ayant toujours la direction des

flèches de la *fig.* 12, le rayon retardé doit être lévogyre. On prendra donc les signes supérieurs de x_1 et x_2. Après cela, il faudra faire le changement de signe de y_1 et y_2 pour passer du rayon incident au réfléchi, donner au rayon (3), qui est celui qui pour $p = 0$ se réduit à la vibration donnée, le coefficient h, au rayon (4) le coefficient k, et le retard φ. Les composantes de la vibration réfléchie seront donc

$$(9)\quad \begin{cases} X = -\dfrac{hp}{1+p^2}\cos\theta + \dfrac{kp}{1+p^2}\cos(\theta-\varphi), \\ Y = -\dfrac{h}{1+p^2}\sin\theta - \dfrac{kp^2}{1+p^2}\sin(\theta-\varphi); \end{cases}$$

à l'incidence normale, on a $p = 1$, $h = h_0$, $k = k_0$, $\varphi = \varphi_0$, et ces formules deviennent

$$(10)\quad \begin{cases} X = -\dfrac{h_0}{2}\cos\theta + \dfrac{k_0}{2}\cos(\theta-\varphi_0) \\ Y = -\dfrac{h_0}{2}\sin\theta - \dfrac{k_0}{2}\sin(\theta-\varphi_0); \end{cases}$$

et prenant, comme dans l'article précédent, deux nouveaux axes, déplacés par rapport aux axes Ox, Oy, d'un angle $\frac{\varphi_0}{2}$ en sens contraire du courant,

$$(10')\quad \begin{cases} X_1 = -\dfrac{h_0-k_0}{2}\cos\left(\theta-\dfrac{\varphi_0}{2}\right), \\ Y_1 = -\dfrac{h_0+k_0}{2}\sin\left(\theta-\dfrac{\varphi_0}{2}\right). \end{cases}$$

Ces formules ont la même signification que les formules (8'), comme on devait s'y attendre.

25. *Réflexion d'un rayon polarisé dans un azimut quelconque.* — Supposons que la vibration donnée $\sin\theta$ soit inclinée d'un angle ω sur l'axe O_0x_0 et dirigée entre

les directions positives des axes. On pourra y substituer ses deux composantes

$$x_0 = \cos\omega \sin\theta,$$
$$y_0 = \sin\omega \sin\theta.$$

Si nous appliquons les formules (7) à la première de ces composantes et les formules (9) à la seconde, on trouvera les composantes suivantes de la vibration réfléchie :

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned} X &= \frac{k}{1+p^2}\cos\omega\sin(\theta-\varphi) + \frac{hp^2}{1+p^2}\cos\omega\sin\theta \\ &\quad - \frac{kp}{1+p^2}\sin\omega\cos\theta + \frac{kp}{1+p^2}\sin\omega\cos(\theta-\varphi), \\ Y &= \frac{kp}{1+p^2}\cos\omega\cos(\theta-\varphi) - \frac{hp}{1+p^2}\cos\omega\cos\theta \\ &\quad - \frac{h}{1+p^2}\sin\omega\sin\theta - \frac{kp^2}{1+p^2}\sin\omega\sin(\theta-\varphi). \end{aligned}\right.$$

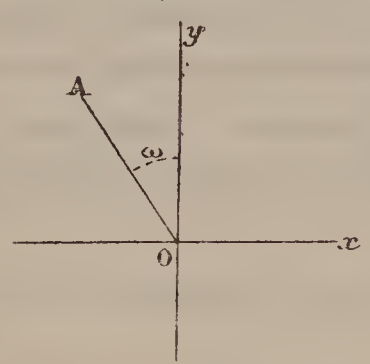
26. *Rotation du polariseur ou de l'analyseur.* — Les formules (7), (9) et (11) représentent en général des vibrations réfléchies elliptiques. Un nicol placé sur le trajet du rayon réfléchi ne transmettra que la composante dirigée suivant sa section principale. Si, en particulier, le nicol analyseur est placé dans la position qui, avant le passage du courant, donne l'extinction, la lumière qui apparaît lorsqu'on ferme le courant sera donnée par la valeur de Y des formules (7), si la vibration incidente est $x_0 = \sin\theta$, et par la valeur de X des formules (9), si la vibration incidente est $y_0 = \sin\theta$. Calculons la vibration transmise par l'analyseur, lorsque, après avoir placé les nicols à l'extinction et avoir fermé le courant, on déplace d'un angle ω soit le nicol polariseur, soit le nicol analyseur.

Premier cas : *Vibrations incidentes parallèles au plan d'incidence; rotation de l'analyseur.* — Avant que le courant soit fermé, les vibrations réfléchies sont dirigées suivant Ox (*fig.* 16), et, si l'analyseur est tourné

jusqu'à l'extinction, sa section principale sera dirigée suivant Oy. Fermons le courant, et déplaçons à gauche l'analyseur d'un angle ω; il transmettra alors la composante suivant OA de la vibration réfléchie, que nous appellerons L_1. Pour en trouver la valeur il suffit d'observer qu'on a

$$L_1 = Y\cos\omega - X\sin\omega,$$

Fig. 16.



et, au moyen des valeurs de X et Y données par les formules (7),

$$(12)\quad \left\{\begin{aligned} L_1 = {} & \frac{kp}{1+p^2}\cos\omega\cos(\theta-\varphi) - \frac{hp}{1+p^2}\cos\omega\cos\theta \\ & - \frac{k}{1+p^2}\sin\omega\sin(\theta-\varphi) - \frac{hp^2}{1+p^2}\sin\omega\sin\theta. \end{aligned}\right.$$

Deuxième cas : *Vibrations incidentes parallèles au plan d'incidence; rotation du polariseur.* — Si, au lieu de l'analyseur, on déplace d'un angle ω le polariseur vers la gauche (bien entendu que la rotation du polariseur est observée de A vers B, *fig.* 12), la vibration incidente, au lieu d'être $x_0 = \sin\theta$, aura pour composantes

$$x_0 = \cos\omega\sin\theta,$$
$$y_0 = \sin\omega\sin\theta.$$

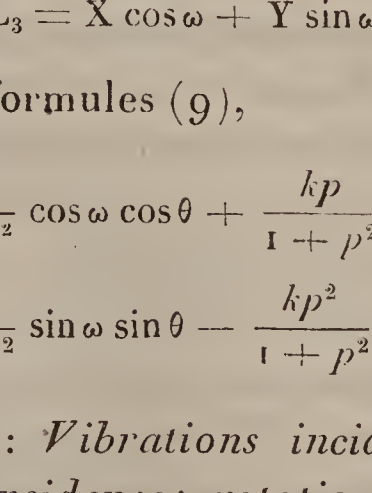
Il faudra donc prendre les formules (11) pour représenter le rayon réfléchi, et, si l'analyseur est laissé à sa place, c'est-à-dire avec l'orientation par laquelle, avant le dépla-

cement du polariseur et avant l'aimantation, on avait l'extinction, il transmettra seulement la composante dirigée suivant Oy. En l'appelant L_2, nous aurons

$$(13)\quad \begin{cases} L_2 = \dfrac{kp}{1+p^2}\cos\omega\cos(\theta-\varphi) - \dfrac{hp}{1+p^2}\cos\omega\cos\theta \\ \qquad - \dfrac{h}{1+p^2}\sin\omega\sin\theta - \dfrac{kp^2}{1+p^2}\sin\omega\sin(\theta-\varphi). \end{cases}$$

Troisième cas : *Vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence; rotation de l'analyseur.* — Dans ce cas, les vibrations réfléchies avant l'aimantation sont dirigées suivant Oy (*fig.* 17), et l'analyseur, placé à

Fig. 17.



l'extinction, transmet les vibrations dirigées suivant Ox. Si on le tourne d'un angle ω vers la gauche, il transmettra la composante L_3 suivant OA de la vibration elliptique réfléchie.

On aura donc

$$L_3 = X\cos\omega + Y\sin\omega$$

et, au moyen des formules (9),

$$(14)\quad \begin{cases} L_3 = -\dfrac{hp}{1+p^2}\cos\omega\cos\theta + \dfrac{kp}{1+p^2}\cos\omega\cos(\theta-\varphi) \\ \qquad - \dfrac{h}{1+p^2}\sin\omega\sin\theta - \dfrac{kp^2}{1+p^2}\sin\omega\sin(\theta-\varphi). \end{cases}$$

Quatrième cas : *Vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence; rotation du polariseur.* —

Si, après avoir placé le polariseur de manière à donner des vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence et l'analyseur de manière qu'avant l'aimantation il donne l'extinction, on tourne vers la gauche le polariseur d'un angle ω, la vibration incidente fera un angle ω à la gauche de $O_0 y_0$ et, par conséquent, un angle $90^\circ + \omega$ avec l'axe $O_0 x_0$. L'analyseur, laissé à sa place, transmettra la composante dirigée suivant Ox. Cette composante, que nous désignerons par L_4, sera la valeur de X des formules (11), après y avoir changé ω en $90^\circ + \omega$. On trouve

$$(15)\quad \left\{\begin{aligned} L_4 = &-\frac{k}{1+p^2}\sin\omega\sin(\theta-\varphi) - \frac{hp^2}{1+p^2}\sin\omega\sin\theta \\ &-\frac{hp}{1+p^2}\cos\omega\cos\theta + \frac{kp}{1+p^2}\cos\omega\cos(\theta-\varphi). \end{aligned}\right.$$

Si à présent nous comparons les quatre valeurs L_1, L_2, L_3, L_4, on voit que l'on a

$$L_1 = L_4,$$
$$L_2 = L_3.$$

Donc : *l'effet qu'on obtient en tournant, à partir de l'orientation qui, avant le passage du courant, donnait l'extinction, soit le polariseur, soit l'analyseur, lorsque les vibrations incidentes sont parallèles au plan d'incidence, est identique à l'effet que l'on obtient en tournant du même angle et dans le même sens respectivement, soit l'analyseur, soit le polariseur, lorsque les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence.*

Voilà donc que la théorie explique la différence de propriétés des rayons polarisés dans les deux azimuts principaux, que mes expériences avaient démontrées, bien avant d'avoir commencé mes recherches théoriques. On va voir que l'accord est encore plus complet.

27. *Rotations qui rendent minimum la lumière transmise.* — On sait par l'expérience qu'en tournant soit le

polariseur soit l'analyseur, en sens contraire du courant (on doit toujours entendre, à partir de l'orientation qui donne l'extinction), on arrive à rendre minimum la lumière transmise. Le résultat auquel on est arrivé à la fin du précédent article fournit cette conséquence : *la rotation de l'analyseur ou du polariseur qui rend minimum l'intensité de la lumière transmise lorsque les vibrations incidentes sont contenues dans le plan d'incidence est égale respectivement à la rotation du polariseur ou de l'analyseur qui donne le même effet, lorsque les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence.*

Si donc on veut calculer les valeurs des rotations qui rendent minimum l'intensité, il suffit d'en calculer deux. Par exemple, nous chercherons ces rotations pour des vibrations incidentes contenues dans le plan d'incidence.

Rotation de l'analyseur. — La vibration transmise dans ce cas est donnée par la formule (12) ,que l'on peut écrire comme suit

$$L_1 = \frac{\sin\theta}{1+p^2}(kp\cos\omega\sin\varphi - k\sin\omega\cos\varphi - kp^2\sin\omega)$$
$$- \frac{\cos\theta}{1+p^2}(-kp\cos\omega\cos\varphi + hp\cos\omega - k\sin\omega\sin\varphi),$$

ou encore

$$L_1 = A\sin(\theta - a),$$

si l'on pose le coefficient de $\sin\theta$ égal à $A\cos\alpha$, et celui de $-\cos\theta$ à $A\sin\alpha$. L'intensité sera proportionnelle à A^2, c'est-à-dire, à la somme des carrés des quantités qui se trouvent entre les parenthèses. Après réductions faites, on trouve

$$(16)\quad \left\{ \begin{aligned} A^2 = \frac{1}{(1+p^2)^2}\big[&(k^2+h^2p^4)\sin^2\omega + p^2(h^2+k^2)\cos^2\omega \\ &- hkp(1+p^2)\sin\varphi\sin 2\omega \\ &- 2hkp^2\cos\varphi\cos 2\omega\big]. \end{aligned} \right.$$

Égalant à zéro la dérivée par rapport à ω et appelant ω_1 la valeur de ω qu'on en tire, on trouve aisément

$$(17) \qquad \operatorname{tang} 2\omega_1 = \frac{2hkp(1+p^2)\sin\varphi}{(k^2-h^2p^2)(1-p^2)+4hkp^2\cos\varphi}\ (^1).$$

2° *Rotation du polariseur.* — Écrivons la formule (13) comme il suit :

$$L_2 = \frac{\sin\theta}{1+p^2}(kp\cos\omega\sin\varphi - h\sin\omega - kp^2\sin\omega\cos\varphi)$$
$$- \frac{\cos\theta}{1+p^2}(-kp\cos\omega\cos\varphi + hp\cos\omega - kp^2\sin\omega\sin\varphi).$$

Réduisons-la à la forme ordinaire

$$L_3 = B\sin(\theta-\beta),$$

et nous trouverons, pour l'intensité,

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} B^2 = \frac{1}{(1+p^2)^2}\big[&(h^2+k^2p^4)\sin^2\omega + p^2(h^2+k^2)\cos^2\omega \\ &- hkp(1+p^2)\sin\varphi\sin 2\omega \\ &- 2hkp^2\cos\varphi\cos 2\omega\big]. \end{aligned} \right.$$

Dérivons par rapport à ω, égalons à zéro et appelons ω_2 la valeur de ω qu'on tire de cette égalité. On trouve

$$(19) \qquad \operatorname{tang} 2\omega_2 = \frac{2hkp(1+p^2)\sin\varphi}{(h^2-k^2p^2)(1-p^2)+4hkp^2\cos\varphi}.$$

Comparons à présent ω_1 et ω_2 entre eux. Les valeurs (17) et (19) ne diffèrent que par le premier terme du dénominateur; or, étant $k < h$, on a successivement

$$k^2 < h^2, \quad k^2(1+p^2) < h^2(1+p^2), \quad k^2 - h^2p^2 < h^2 - k^2p^2;$$

---

(1) Nous désignons par ω_1 la valeur moindre $\frac{\pi}{2}$ qui satisfait à cette équation, car l'expérience montre que les rotations qui rendent minimum la lumière transmise par l'analyseur sont toujours très petites. La valeur $\omega_1 + \frac{\pi}{2}$ serait celle qui donne le maximum d'intensité.

par conséquent

$$\operatorname{tang} 2\omega_2 < \operatorname{tang} 2\omega_1,$$

et, comme ω_1 et ω_2 sont plus petits que $\frac{\pi}{2}$,

$$\omega_2 < \omega_1. \tag{20}$$

Donc, *lorsque les vibrations incidentes sont parallèles au plan d'incidence, la rotation du polariseur nécessaire pour rendre minimum l'intensité de la lumière est moindre que celle de l'analyseur, qui donne le même effet.*

Et, en vertu du résultat trouvé au n° 26 : *lorsque, au contraire, les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence, la rotation de l'analyseur est plus petite que celle du polariseur.*

Voilà donc expliquée une autre particularité que l'expérience avait indiquée déjà.

28. *Valeurs des intensités minimum obtenues par la rotation du polariseur ou de l'analyseur.* — Si, dans les valeurs A^2 et B^2 des formules (16) et (18), nous portons respectivement ω_1 et ω_2 à la place de ω, nous aurons les valeurs de l'intensité minimum. Mais, comme notre but actuel est seulement celui de comparer entre elles ces deux intensités, au lieu de faire ces substitutions, qui sont très longues, nous procéderons de la manière suivante.

Appelons A_0 la valeur de A, lorsque ω_1 est substitué à ω. Nous pourrons écrire

$$\begin{aligned} A_0^2 = \frac{1}{(1+p^2)^2}\big[&(k^2+h^2p^2)\sin^2\omega_1 + p^2(h^2+k^2)(1-\sin^2\omega_1) \\ &- hkp(1+p^2)\sin\varphi\sin 2\omega_1 \\ &- 2hkp^2\cos\varphi(1-2\sin^2\omega_1)\big] \end{aligned}$$

et, mettant $\sin^2\omega_1$ comme facteur commun,

$$\begin{aligned} A_0^2 = \frac{1}{(1+p^2)^2}\big\{&p^2(h^2+k^2-2hk\cos\varphi) \\ &+ \sin^2\omega_1[(k^2-h^2p^2)(1-p^2)+4hkp^2\cos\varphi] \\ &- hkp(1+p^2)\sin\varphi\sin 2\omega_1\big\}. \end{aligned}$$

On voit alors que le coefficient de $\sin^2\omega_1$ n'est que le dénominateur de la formule (17); en lui substituant sa valeur tirée de cette formule, on a

$$A_0^2 = \frac{1}{(1+p^2)^2}\Big[p^2(h^2+k^2-2hk\cos\varphi) + hkp(1+p^2)\sin\varphi\left(\frac{2\sin^2\omega_1}{\operatorname{tang}2\omega_1} - \sin 2\omega_1\right)\Big].$$

Mais la partie qui contient ω_1 peut être transformée successivement comme suit :

$$\frac{2\sin^2\omega_1}{2\operatorname{tang}2\omega_1} - \sin 2\omega_1 = \frac{2\sin^2\omega_1\cos 2\omega_1}{\sin 2\omega_1} - \sin 2\omega_1$$
$$= \frac{\sin\omega_1(\cos^2\omega_1 - \sin^2\omega_1) - 2\sin\omega_1\cos^2\omega_1}{\cos\omega_1} = -\operatorname{tang}\omega_1.$$

On a donc enfin

$$(21)\quad \left\{ A_0^2 = \frac{1}{(1+p^2)^2}\Big[p^2(h^2+k^2-2hk\cos\varphi) - hkp(1+p^2)\sin\varphi\operatorname{tang}\omega_1\Big]. \right.$$

Opérant d'une manière analogue avec les formules (18) et (19) et appelant B_0^2 la valeur de l'intensité minimum en ce cas, on a

$$(22)\quad \left\{ B_0^2 = \frac{1}{(1+p^2)^2}\Big[p^2(h^2+k^2-2hk\cos\varphi) - hkp(1+p^2)\sin\varphi\operatorname{tang}\omega_2\Big]. \right.$$

Nous pouvons à présent comparer entre elles les valeurs A_0^2 et B_0^2. Elles ne diversifient que par le terme négatif, qui numériquement doit certainement être moindre que le terme positif. Or, à cause de la formule (20), on a

$$\operatorname{tang}\omega_2 < \operatorname{tang}\omega_1;$$

donc

$$(23)\qquad A_0^2 < B_0^2,$$

c'est-à-dire que les deux intensités minimum qu'on obtient en tournant, ou le polariseur ou l'analyseur, ne sont pas égales, ou qu'il est possible de compenser mieux l'effet de l'aimantation, soit par l'un, soit par l'autre. La formule (23) traduite en mots exprime que : *lorsque les vibrations incidentes sont parallèles au plan d'incidence, la compensation de l'effet magnétique que l'on obtient en tournant l'analyseur est plus complète que celle que l'on obtient en tournant le polariseur*. Et, en vertu de la loi de réciprocité établie à la fin du n° 26 : *lorsque les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence, c'est avec la rotation du polariseur qu'on arrive à une compensation plus parfaite de l'action magnétique.*

Ainsi la théorie adoptée explique complètement les phénomènes observés.

29. *Propriétés générales du rayon réfléchi, provenant d'un rayon incident à vibrations rectilignes.* — Étudions à présent le rayon réfléchi par le pôle magnétique, tel qu'il est sans l'action d'un analyseur.

Mettons la première des formules (11), qui donnent la vibration réfléchie lorsque l'incidente est rectiligne et inclinée d'un angle ω sur l'axe des x_0, sous la forme suivante

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} X = & \frac{\sin\theta}{1+p^2}(k\cos\omega\cos\varphi + hp^2\cos\omega + kp\sin\omega\sin\varphi), \\ & - \frac{\cos\theta}{1+p^2}(k\cos\omega\sin\varphi + hp\ \sin\omega - kp\sin\omega\cos\varphi) \end{aligned}\right.$$

et posons le coefficient de $\sin\theta$ égal à $M\cos\mu$, et celui de $-\cos\theta$ égal à $M\sin\mu$. On aura

$$X = M\sin(\theta - \mu),$$

$$\operatorname{tang}\mu = \frac{\cos\omega\, k\sin\varphi + \sin\omega(h - k\cos\varphi)p}{\cos\omega(k\cos\varphi + hp^2) + \sin\omega\, kp\sin\varphi}.$$

La deuxième des formules (11) donne, d'une manière analogue,

$$Y = N \sin(\theta - \nu),$$

$$\operatorname{tang} \nu = \frac{\cos\omega(h - k\cos\varphi)p - \sin\omega\, kp^2 \sin\varphi}{\cos\omega\, kp \sin\varphi - \sin\omega(h + kp^2\cos\varphi)}.$$

Enfin, en posant $\lambda = \mu - \nu$ et en changeant l'origine du temps, on peut écrire

$$(25) \qquad \begin{cases} X = M \sin(\theta - \lambda), \\ Y = N \sin\theta. \end{cases}$$

La vibration qui résulte de ces équations est en général elliptique, et ses caractères dépendent de λ, M, N. Cherchons d'abord dans quels cas les axes de l'ellipse sont dirigés suivant les axes coordonnés.

Il faut calculer dans ce but la différence de phase λ, au moyen des valeurs de μ et ν. Après un long calcul, qui ne présente aucune difficulté, on trouve

$$(26) \qquad \operatorname{tang}\lambda = \frac{\left[\begin{array}{l} p(1-p^2)(h^2+k^2-2hk\cos\varphi)\cos 2\omega \\ \quad - hk(1-p^4)\sin\varphi\sin 2\omega - p(1+p^2)(h^2-k^2) \end{array}\right]}{2hkp(1+p^2)\sin\varphi\cos 2\omega - hk(1+p^2)^2\cos\varphi\sin 2\omega}.$$

Si le dénominateur est zéro, λ sera égal à $\frac{\pi}{2}$ ou à $\frac{3\pi}{2}$ ..., et les axes de l'ellipse seront dans la direction des coordonnées.

Si l'on appelle ε la valeur de ω qu'on trouve en égalant à zéro le dénominateur, on obtient

$$(27) \qquad \operatorname{tang} 2\varepsilon = \frac{2p}{1+p^2}\operatorname{tang}\varphi.$$

Les valeurs de ε qui satisfont à cette équation diffèrent entre elles des $\frac{\pi}{2}$. Laissant de côté les valeurs de 2ε plus grandes que 2π, qui donnent des vibrations incidentes qui

se superposent à celles déterminées par les valeurs plus petites, on a donc deux directions orthogonales des vibrations incidentes qui, pour chaque incidence, produisent des vibrations réfléchies ayant les axes sur les axes coordonnés.

Si l'incidence est telle qu'on ait $\varphi = \frac{\pi}{2}$, ces directions sont inclinées à 45° sur le plan d'incidence. Il est vraisemblable que cette incidence particulière, qu'on peut appeler *incidence principale,* soit peu différente de 76°, qui est l'angle pour lequel on a $\Phi = \frac{\pi}{2}$ dans la réflexion sur le fer non aimanté. Dans ce dernier cas, les axes de l'ellipse coïncident en direction avec les axes coordonnés, non seulement pour $\varepsilon = 45°$ ou à $45° + m\,90°$, mais pour toute orientation de la vibration incidente.

On a vu (n° 20) que les vibrations réfléchies par un métal sont rectilignes lorsque les vibrations incidentes sont ou dans le plan d'incidence ou perpendiculaires à ce plan, et qu'elles établissent le passage entre celles qui sont elliptiques dextrogyres et celles qui sont elliptiques lévogyres. L'aimantation ne peut évidemment être si puissante, pour que le rayon réfléchi soit toujours ou dextrogyre ou lévogyre ; donc, même pour la réflexion sur le pôle d'un aimant, doivent exister certaines orientations des vibrations incidentes, qui donnent des vibrations réfléchies rectilignes. Cherchons donc les valeurs correspondantes de ω.

Il suffira d'égaler à zéro le numérateur de la (26) ; car, la différence de phase entre les vibrations (25) devenant ainsi nulle, elles se composent en une vibration rectiligne. On aura donc, en appelant ρ la valeur de ω cherchée,

$$\begin{aligned} &p(1-p^2)(h^2+k^2-2hk\cos\varphi)(\cos^2\rho-\sin^2\rho) \\ &\quad = 2hk(1-p^4)\sin\varphi\sin\rho\cos\rho + p(1+p^2)(h^2-k^2) \end{aligned}$$

ou encore

$$\begin{aligned}&\operatorname{tang}^2\rho\,.\,p\,[k^2p^2 - h^2 + hk(1-p^2)\cos\varphi]\\&\quad - \operatorname{tang}\rho\, hk(1-p^4)\sin\varphi + p\,[k^2 - h^2p^2 - hk(1-p^2)\cos\varphi] = 0,\end{aligned}$$

d'où, en posant

$$\begin{aligned}T &= hk(1-p^4)\sin\varphi,\\U &= [k^2 - h^2p^2 - hk(1-p^2)\cos\varphi]p,\\V &= [k^2p^2 - h^2 + hk(1-p^2)\cos\varphi]p,\end{aligned}$$

on tire

$$(28)\qquad \operatorname{tang}\rho = \frac{T \pm \sqrt{T^2 - 4UV}}{2V}.$$

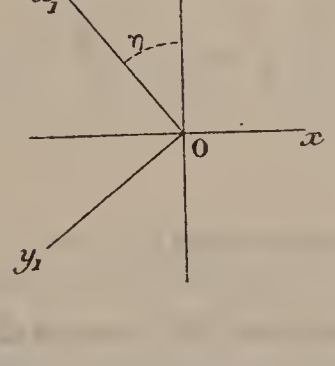
Déterminons aussi l'angle ρ_1 que la vibration rectiligne réfléchie fait avec l'axe Ox. Dans ce but on pourrait calculer le rapport des amplitudes M, N (25), après y avoir introduit ρ en place de ω, car on a

$$\operatorname{tang}\rho_1 = \frac{N}{M}.$$

Mais nous arriverons plus rapidement à la détermination de ρ_1 en opérant de la manière suivante.

Soient Ox, Oy les axes coordonnés du rayon réfléchi (*fig.* 18), Ox_1, Oy_1 deux nouveaux axes orthogonaux

Fig. 18.



placés de manière que Ox_1 soit dans l'angle compris entre les x négatives et les y positives, comme on le voit dans la figure. Indiquons par η l'angle yOx_1, et par X_1, Y_1 les

composantes de la vibration réfléchie suivant les nouveaux axes. Calculons Y_1. On a

$$Y_1 = -Y \sin\eta - X \cos\eta,$$

et, en vertu de la formule (24) et de son analogue,

$$\begin{aligned} Y_1 = -\frac{\sin\theta}{1+p^2}\big(&kp\cos\omega\sin\eta\sin\varphi - h\sin\omega\sin\eta \\ &- kp^2\sin\omega\sin\eta\cos\varphi + k\cos\omega\cos\eta\cos\varphi \\ &+ hp\cos\omega\cos\eta + kp\sin\omega\cos\eta\sin\varphi\big) \\ + \frac{\cos\theta}{1+p^2}\big(&- kp\cos\omega\sin\eta\cos\varphi + hp\cos\omega\sin\eta \\ &- kp^2\sin\omega\sin\eta\sin\varphi + k\cos\omega\cos\eta\sin\varphi \\ &+ hp\sin\omega\cos\eta - kp\sin\omega\cos\eta\cos\varphi\big). \end{aligned}$$

Si l'on égale à zéro les deux parenthèses, la vibration réfléchie se réduira à la composante X_1, et l'on aura deux équations pour déterminer ω et η, ou ρ et ρ_1, car on a déjà indiqué par ρ la valeur de ω pour laquelle les vibrations réfléchies sont rectilignes, et l'on a

$$\rho_1 = \frac{\pi}{2} + \eta.$$

Or il suffit d'observer que les deux parenthèses ne changent pas, en mettant η à la place de ω et ω à la place de η, pour en conclure $\omega = \eta$ ou encore

$$\rho = \rho_1 - \frac{\pi}{2}$$

ou enfin

$$\text{(29)} \qquad \operatorname{tang}\rho \operatorname{tang}\rho_1 = -1.$$

En vertu de la formule (28), on a donc

$$\operatorname{tang}\rho_1 = \frac{-2V}{T \pm \sqrt{T^2 - 4UV}}$$

et, multipliant les deux termes du second membre par $T \mp \sqrt{T^2 - 4UV}$,

$$(30) \qquad \tang \rho_1 = \frac{-T \pm \sqrt{T^2 - 4UV}}{2U}.$$

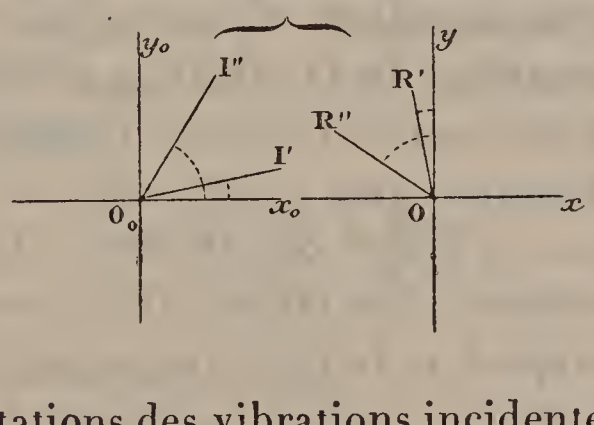
Ayant ainsi déterminé ρ et ρ_1, discutons leurs valeurs. Indiquons avec ρ', ρ'' les valeurs moindres que π, que la formule (28) fournit pour ρ à cause du double signe, et avec ρ'_1, ρ''_1 les valeurs semblables fournies par la formule (30). Les valeurs de ρ et ρ_1, qu'on peut tirer de ces deux équations, sont évidemment

$$\begin{array}{llllllll} \rho', & \rho' \pm \pi, & \rho' \pm 2\pi, & \ldots, & \rho'', & \rho'' \pm \pi, & \ldots, \\ \rho'_1, & \rho'_1 \pm \pi, & \ldots\ldots, & \ldots, & \rho''_1, & \rho''_1 \pm 2\pi, & \ldots. \end{array}$$

Les orientations des vibrations incidentes et des vibrations rectilignes réfléchies se réduisent donc à quatre distinctes, ρ', ρ'', ρ'_1, ρ''_1, ρ'_1 en vertu de la formule (29) correspondant à ρ', et ρ''_1 à ρ''.

L'égalité $\omega = \eta$ détermine à elle seule l'orientation relative des vibrations réfléchies rectilignes et des vibrations incidentes qui leur correspondent. Si O_0I', O_0I'' (*fig.* 19)

Fig. 19.



sont les orientations des vibrations incidentes qui donnent des vibrations réfléchies rectilignes, les orientations de ces dernières seront OR', OR'', les angles de OR', OR'' avec Oy étant égaux aux angles de O_0I', O_0I'' avec O_0x_0.

A l'incidence normale on a $\varphi = \varphi_0$, $p = 1$, $h = h_0$,

$k = k_0$ et le radical des formules (28) et (30) devient imaginaire. A cette incidence on n'a donc jamais de vibrations réfléchies rectilignes. On savait déjà en effet (n° 23) qu'à l'incidence normale la vibration réfléchie est toujours elliptique lévogyre. Pour de petites incidences plus grandes que zéro, la vibration réfléchie restera toujours elliptique lévogyre, jusqu'à une incidence, vraisemblablement petite, pour laquelle le radical devient zéro. A cette incidence il y aura une orientation des vibrations incidentes capable de donner des vibrations réfléchies rectilignes. Pour les incidences plus grandes, le radical sera réel et différent de zéro, et les orientations qui produisent des vibrations réfléchies rectilignes seront distinctes; elles établiront le passage entre celles qui donnent des vibrations réfléchies elliptiques lévogyres et celles qui les donnent dextrogyres.

30. *Réflexion d'un rayon elliptique.* — Il serait facile de calculer les composantes de la vibration réfléchie, lorsque la vibration incidente est elliptique d'une manière quelconque; mais, comme ces calculs assez longs ne conduisent pas à des résultats assez simples pour qu'on puisse les vérifier expérimentalement, nous nous contenterons de traiter quelques cas particuliers.

L'aimantation du miroir a pour effet, en général, de modifier l'excentricité de la vibration réfléchie et l'orientation de ses axes; mais il est facile d'indiquer quels sont les rayons elliptiques qui, après la réflexion sur le pôle, ont même forme et même orientation de leurs vibrations qu'avant la réflexion. Les rayons elliptiques dans lesquels nous avons supposé se faire la décomposition d'un rayon polarisé quelconque satisfont évidemment à ces conditions. Pour ces rayons, la vibration elliptique a ses axes dirigés suivant les deux azimuts principaux, et a p pour rapport des axes. L'un de ces rayons est dextrogyre et le grand axe de son ellipse est dans le plan d'incidence. Dans

la réflexion il subit un retard φ et ses axes sont réduits dans le rapport k. L'autre est lévogyre et le grand axe de son ellipse est perpendiculaire au plan d'incidence. En se réfléchissant les axes sont réduits dans le rapport h.

Étudions à présent la réflexion normale d'un rayon elliptique, représenté par les équations

$$(31)\qquad \begin{cases} x_0 = \mathrm{A}\sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) = \mathrm{A}\cos\theta, \\ y_0 = \mathrm{B}\sin\theta. \end{cases}$$

En appliquant les formules du n° 23 à la première vibration et celles données à la fin du n° 24 à l'autre, on trouvera pour les composantes de la vibration réfléchie

$$\begin{aligned} \mathrm{X} = {} & \frac{\mathrm{A}k_0}{2}\sin\left(\theta + \frac{\pi}{2} - \varphi_0\right) \\ & + \frac{\mathrm{A}h_0}{2}\sin\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) - \frac{\mathrm{B}h_0}{2}\cos\theta + \frac{\mathrm{B}k_0}{2}\cos(\theta - \varphi_0), \\ \mathrm{Y} = {} & \frac{\mathrm{A}k_0}{2}\cos\left(\theta + \frac{\pi}{2} - \varphi_0\right) \\ & - \frac{\mathrm{A}h_0}{2}\cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) - \frac{\mathrm{B}h_0}{2}\sin\theta - \frac{\mathrm{B}k_0}{2}\sin(\theta - \varphi_0). \end{aligned}$$

Pour reconnaître aisément les propriétés de la vibration réfléchie, calculons ses composantes X_1, Y_1 suivant deux axes, dont celui des x_1 soit incliné de ω sur l'axe des x. Nous aurons

$$\begin{aligned} \mathrm{X}_1 &= \mathrm{X}\cos\omega + \mathrm{Y}\sin\omega, \\ \mathrm{Y}_1 &= \mathrm{Y}\cos\omega - \mathrm{X}\sin\omega \end{aligned}$$

et, après des réductions faciles,

$$\begin{aligned} \mathrm{X}_1 = {} & \tfrac{1}{2}\sin\theta\,[(\mathrm{A}+\mathrm{B})k_0\sin(\varphi_0 - \omega) + (\mathrm{A}-\mathrm{B})h_0\sin\omega] \\ & - \tfrac{1}{2}\cos\theta[-(\mathrm{A}+\mathrm{B})k_0\cos(\varphi_0 - \omega) - (\mathrm{A}-\mathrm{B})h_0\cos\omega], \\ \mathrm{Y}_1 = {} & \tfrac{1}{2}\sin\theta\,[(\mathrm{A}-\mathrm{B})h_0\cos\omega - (\mathrm{A}+\mathrm{B})k_0\cos(\varphi_0 - \omega)] \\ & - \tfrac{1}{2}\cos\theta\,[(\mathrm{A}-\mathrm{B})h_0\sin\omega - (\mathrm{A}+\mathrm{B})k_0\sin(\varphi_0 - \omega)], \end{aligned}$$

ou encore

$$X_1 = M \sin(\theta - \mu), \quad Y_1 = N \sin(\theta - \nu),$$

en posant

$$\operatorname{tang}\mu = \frac{-(A+B)k_0 \cos(\varphi_0 - \omega) - (A-B)h_0 \cos\omega}{(A+B)k_0 \sin(\varphi_0 - \omega) + (A-B)h_0 \sin\omega},$$

$$\operatorname{tang}\nu = \frac{(A+B)k_0 \sin(\varphi_0 - \omega) - (A-B)h_0 \sin\omega}{(A+B)k_0 \cos(\varphi_0 - \omega) - (A-B)h_0 \cos\omega},$$

$$4M^2 = (A+B)^2 k_0^2 + (A-B)^2 h_0^2 + 2(A^2 - B^2)h_0 k_0 \cos(\varphi_0 - 2\omega),$$

$$4N^2 = (A+B)^2 k_0^2 + (A-B)^2 h_0^2 - 2(A^2 - B^2)h_0 k_0 \cos(\varphi_0 - 2\omega).$$

Si nous déterminons ω de manière à avoir $\mu - \nu = \frac{\pi}{2}$, ou $\operatorname{tang}\mu \operatorname{tang}\nu = -1$, nous aurons posé la condition que les axes coordonnés soient les axes mêmes de la vibration elliptique. Or, si dans la dernière équation on met les valeurs de $\operatorname{tang}\mu$ et de $\operatorname{tang}\nu$, on trouve sans difficulté

$$\omega = \frac{\varphi_0}{2}.$$

Cette formule montre que *par effet de l'aimantation les axes de la vibration elliptique sont tournés d'un angle* $\frac{\varphi_0}{2}$ *en sens contraire du courant aimantant.*

Mettons en M^2, N^2 cette valeur de ω. Nous en tirerons l'équation

$$(32) \qquad \frac{N}{M} = \pm \frac{\dfrac{h_0 - k_0}{h_0 + k_0} - \dfrac{B}{A}}{1 - \dfrac{B}{A}\dfrac{h_0 - k_0}{h_0 + k_0}},$$

qui nous fera connaître complètement les caractères de l'ellipse réfléchie.

Admettons que B et A aient même signe et que, par

conséquent, le rayon incident soit lévogyre. Le courant aimantant étant toujours dextrogyre, à cause des conventions adoptées, le mouvement gyratoire sur l'ellipse incidente, considéré dans l'espace, sera de même sens que le courant. Le rayon réfléchi sera dextrogyre ou lévogyre suivant la valeur de A et B.

Si d'abord $B = A$, le rayon incident est circulaire lévogyre et, comme nous savons déjà que le réfléchi doit être circulaire dextrogyre, on devra prendre le signe inférieur dans l'équation (32). Si $B < A$, de manière que

$$\frac{B}{A} > \frac{h_0 - k_0}{h_0 + k_0},$$

le rayon incident est elliptique lévogyre et le réfléchi est elliptique et dextrogyre.

Lorsque

$$\frac{B}{A} = \frac{h_0 - k_0}{h_0 + k_0},$$

on a

$$N = 0.$$

Donc *un rayon incident lévogyre, dont le rapport des axes soit* $\frac{h_0 - k_0}{h_0 + k_0}$, *donne un rayon réfléchi à vibrations rectilignes.*

Si $\frac{B}{A}$ diminue encore, le rayon réfléchi devient de nouveau elliptique, mais lévogyre; et si, en particulier, on a

$$\frac{B}{A} = \frac{\sqrt{h_0} - \sqrt{k_0}}{\sqrt{h_0} + \sqrt{k_0}},$$

on a aussi

$$\frac{N}{M} = \frac{\sqrt{h_0} - \sqrt{k_0}}{\sqrt{h_0} + \sqrt{k_0}},$$

c'est-à-dire que la vibration réfléchie a même rapport que

les axes et, par conséquent, même excentricité que la vibration incidente.

Lorsque $B = 0$, la vibration incidente est rectiligne, et $\frac{N}{M} = \frac{h_0 - k_0}{h_0 + k_0}$, c'est-à-dire que la vibration réfléchie est elliptique, avec $\frac{h_0 - k_0}{h_0 + k_0}$ pour rapport des axes, comme on le savait déjà (n° 23).

Si enfin $\frac{B}{A}$ change de signe, ou si le rayon incident est dextrogyre, ou encore, si le mouvement de la particule vibrante sur le rayon incident est de sens contraire au courant, le rayon réfléchi est toujours elliptique lévogyre, jusqu'à ce que, étant $B = -A$, les deux rayons deviennent circulaires.

33. *Résumé et conclusion de la théorie.* — Il sera utile de donner un coup d'œil général sur la théorie qu'on vient d'exposer.

Le principe fondamental consiste, dans l'hypothèse, en ce que, en vertu de l'aimantation, le fer traite les vibrations lumineuses, non seulement suivant leur orientation par rapport au plan d'incidence, mais encore suivant le sens dans lequel la particule vibrante parcourt sa trajectoire. La décomposition d'un rayon polarisé en rayons elliptiques réciproques, ayant les axes de leurs ellipses, l'un dans le plan d'incidence, l'autre perpendiculaire à ce plan, fournit précisément le moyen de séparer, dans le rayon donné, les composants qui présentent les caractères opposés. Si l'on admet que les deux rayons elliptiques composants se réfléchissent avec une différence de phase et avec une différente diminution d'amplitude, comme les rayons polarisés dans les deux azimuts principaux lors de la réflexion sur un métal ordinaire, toute la théorie en découle, sans qu'on ait besoin d'autres hypothèses.

Pour montrer, avec plus d'évidence, quelles sont les ana-

logies et les différences qui existent entre la réflexion métallique ordinaire et la réflexion sur le pôle d'un aimant, j'en écrirai de front les principales propriétés.

Réflexion métallique.

Pour trouver la vibration réfléchie, on décompose l'incidente en deux composantes, l'une dans le plan d'incidence, l'autre perpendiculaire à ce plan.

Puis on multiplie l'amplitude de la vibration perpendiculaire au plan d'incidence par un coefficient H et l'amplitude de l'autre par un coefficient moindre K.

Enfin on établit entre les deux composantes une différence de phase Φ (celle qui gît dans le plan d'incidence étant en retard).

La quantité Φ est nulle à l'incidence normale et croît jusqu'à π, lorsque l'incidence varie de 0° à 90°.

Réflexion sur le pôle d'un aimant.

Pour trouver la vibration réfléchie, on décompose l'incidente en deux vibrations elliptiques, telles : 1° que leurs grands axes soient pour l'une perpendiculaires, pour l'autre parallèles au plan d'incidence ; 2° que le rapport des axes p soit le même, p variant de 1 à 0, lorsque l'incidence varie de 0° à 90° ; 3° que le sens de gyration sur l'ellipse dont le grand axe est dans le plan d'incidence soit identique au sens du courant aimantant.

Puis, on multiplie l'amplitude de la vibration elliptique dont le grand axe est perpendiculaire au plan d'incidence par un coefficient h, et l'amplitude de l'autre par un coefficient plus petit k.

Enfin on établit entre les deux vibrations elliptiques composantes une différence de phase φ (celle dont le grand axe est dans le plan d'incidence étant en retard).

La quantité φ a une petite valeur φ_0 à l'incidente normale et croît jusqu'à π, lorsque l'incidence varie de 0° à 90°.

Le rayon réfléchi est généralement elliptique, mais il peut être aussi à vibrations rectilignes. Ce cas se vérifie, lorsque la vibration incidente est, ou dans le plan d'incidence ou perpendiculaire à ce plan.

Alors la vibration réfléchie est elle aussi, ou dans le plan d'incidence ou perpendiculaire à ce plan.

Les axes de la vibration elliptique réfléchie sont généralement inclinés au plan d'incidence. Mais un des axes est dans ce plan :

1° Lorsque la vibration incidente est perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence, car, la vibration réfléchie étant rectiligne et perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence, elle peut être considérée comme elliptique, avec un des axes dans ce même plan;

2° Lorsque l'incidence est telle qu'on ait $\Phi = \frac{\pi}{2}$, quel que soit l'azimut de la vibration incidente.

Le rayon réfléchi est généralement elliptique, mais il peut aussi être à vibrations rectilignes (sauf pour les petites incidences). Cela se vérifie, lorsque la vibration incidente fait avec le plan d'incidence un des angles donnés par la formule (28).

Alors la vibration réfléchie fait, avec le plan d'incidence, un des angles donnés par la formule (30), ou encore elle fait avec la perpendiculaire au plan d'incidence un angle égal à celui de la vibration incidente avec le même plan.

Les axes de la vibration elliptique réfléchie sont en général inclinés sur le plan d'incidence. Mais un des axes est dans ce plan :

Uniquement, lorsque la vibration incidente fait avec le plan d'incidence un angle donné par la formule (27).

A l'incidence pour laquelle $\varphi = \frac{\pi}{2}$, la vibration incidente qui donne une vibration réfléchie, avec un des axes dans le plan d'incidence, fait avec ce plan un angle de 45°.

A l'incidence normale, la vibration réfléchie est toujours rectiligne et dans le même azimut de l'incidente.	A l'incidence normale, la vibration réfléchie est elliptique, de sens contraire au courant et son grand axe fait un angle $\frac{\varphi_0}{2}$ avec les vibrations incidentes mesuré en sens contraire du courant.
Un rayon elliptique se réfléchit, normalement sans modifications, dans la forme de ses vibrations et dans l'orientation des axes de celles-ci.	A l'incidence normale, un rayon elliptique se réfléchit de manière que les axes de la vibration réfléchie soient tournés d'un angle $\frac{\varphi_0}{2}$ en sens contraire du courant, par rapport aux axes de la vibration incidente. L'excentricité varie en général, et l'on peut aussi avoir une vibration réfléchie rectiligne.
Les vibrations réfléchies, rectilignes, forment une transition des vibrations elliptiques dextrogyres aux lévogyres.	Pour des angles d'incidence assez petits, la vibration réfléchie est toujours elliptique et de sens contraire au courant. Au-dessus d'une certaine valeur de l'angle d'incidence, on peut avoir des vibrations réfléchies rectilignes, qui établissent une transition entre celles qui sont elliptiques dextrogyres et celles qui sont elliptiques lévogyres.

Ce parallèle pourrait se continuer encore, mais ce qu'on a dit jusqu'ici est suffisant pour donner une idée sommaire des phénomènes.

L'accord entre la théorie et l'expérience apparaît avec clarté, en suivant le chemin parcouru dans les n°s 26, 27 et 28. Le résultat principal des expériences était que,

suivant que les vibrations incidentes sont perpendiculaires ou parallèles au plan d'incidence, c'est avec une rotation, ou du polariseur ou de l'analyseur, que l'on obtient l'extinction presque complète et que, dans les deux cas, la rotation est égale, pour un même angle d'incidence. Par la théorie, on a démontré d'abord (n° 26) qu'un déplacement angulaire quelconque, donné au premier ou au second nicol dans le premier cas, produit le même effet d'un égal déplacement de même sens, donné respectivement au deuxième ou au premier nicol dans l'autre cas. La théorie fait voir après que le minimum d'intensité de la lumière est obtenu par une rotation de l'analyseur plus grande que celle du polariseur, lorsque les vibrations incidentes sont dans le plan d'incidence, et, au contraire, avec une rotation plus grande du polariseur que de l'analyseur, lorsque les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence (n° 27). Enfin la théorie montre (n° 28) que la plus petite des intensités minimum est celle qu'on obtient avec la plus grande rotation, c'est-à-dire en tournant l'analyseur lorsque les vibrations incidentes sont dans le plan d'incidence, et en tournant le polariseur lorsque les vibrations incidentes sont perpendiculaires à ce même plan.

L'accord entre la théorie et l'expérience est donc parfait, et l'on peut espérer que des expériences nouvelles confirmeront les propriétés du rayon réfléchi que la théorie fait prévoir.

Il serait à désirer aussi qu'avec les principes admis on arrivât à expliquer encore les phénomènes qui se présentent lors de la réflexion sur la surface équatoriale d'un aimant. Mais il me semble plus difficile d'établir, pour ce cas, une théorie.

En effet, l'action magnétique sur la lumière qui se réfléchit varie avec l'incidence, soit parce que l'angle entre la direction du rayon incident et la direction de l'aiman-

tation varie, soit parce que, lorsque l'incidence croît, l'influence de l'aimantation tend à disparaître, comme dans la réflexion cristalline tend à disparaître l'influence de la structure du corps réfléchissant lorsque l'incidence s'approche de 90°. Ces deux causes de variation agissent en même sens dans le cas de la réflexion sur le pôle d'un aimant, mais elles agissent en sens contraire dans le cas de la réflexion sur la surface équatoriale. Dans ce dernier cas, l'effet doit être maximum pour une certaine incidence, comprise entre 0° et, 90°, et, pour établir la théorie, il faudrait avoir des notions sur les paramètres h, k, φ, p, dont on a pu se dispenser dans le cas de la réflexion sur le pôle. Enfin il pourrait se faire que la décomposition du rayon incident à adopter pour le cas le plus général (qu'on n'a pas encore étudié expérimentalement) de la réflexion sur une surface inclinée, par rapport à la direction de l'aimantation, soit telle qu'elle donne comme cas particuliers la décomposition en rayons elliptiques réciproques pour la réflexion sur la surface polaire, et une décomposition d'autre nature pour la réflexion sur la surface équatoriale.

Pour ces raisons j'ai laissé de côté ce dernier cas, pour ne m'occuper que de la réflexion sur le pôle.

NOTE.

Après que ce Mémoire avait été rédigé, j'ai reçu les numéros d'octobre 1884 des *Philosophical Magazine*, des *Annalen* de Wiedemann, et du *Repertorium* d'Exner, et dans chacun de ces périodiques j'ai trouvé un Mémoire plein d'intérêt du professeur Kundt, dans lequel sont relatées des expériences qui se rattachent en partie aux questions traitées par moi dans ce travail.

Les phénomènes dont M. Kundt s'est occupé sont prin-

cipalement ceux que j'ai laissés de côté, et nos deux travaux se complètent ainsi l'un l'autre. Il a mesuré en effet le pouvoir rotatoire magnétique, par transmission, de couches transparentes de fer, nickel, cobalt, obtenues en déposant par électrolyse un de ces métaux sur un verre platiné, et il a trouvé que ces trois métaux magnétiques font tourner le plan de polarisation dans le sens du courant aimantant, contrairement à ce qu'on pouvait prévoir. Il a reconnu aussi qu'il y a dispersion rotatoire anormale, c'est-à-dire que la rotation est plus grande pour les rayons rouges et de plus en plus petite pour les rayons plus réfrangibles.

Il a étudié aussi le phénomène de M. Kerr dans la réflexion sur la surface latérale d'un aimant et a confirmé en général les résultats de M. Kerr.

Ces recherches sont, comme on le voit, distinctes des miennes. Ce qu'il y a de commun entre mon travail et celui de M. Kundt est d'abord l'étude du phénomène de M. Kerr dans la réflexion sur le pôle d'un aimant. Il s'est arrêté particulièrement au cas de la réflexion normale, et, comme moi, il a constaté que ce phénomène consiste principalement en une rotation des vibrations, contrairement à ce que ferait prévoir la théorie de M. Fitzgerald. Il a reconnu aussi que, même en ce cas, il y a dispersion rotatoire anormale; je ne l'ai qu'entrevue, comme je l'ai dit à la fin de la première Partie.

Quant à la réflexion oblique sur le pôle d'un aimant, dont je me suis plus particulièrement occupé dans mon travail, M. Kundt dit n'avoir fait à ce propos que peu d'expériences incomplètes, et qu'en général il a trouvé exacts les résultats de M. Kerr, sauf dans un cas, où ses résultats seraient aussi différents des miens.

Voici en quoi consiste le désaccord. Suivant M. Kundt, lorsque les vibrations incidentes sont dans le plan d'incidence, le sens dans lequel on doit tourner l'analyseur pour

rétablir l'extinction, ou du moins pour arriver au minimum d'intensité, changerait pour les incidences comprises entre 80° et 90°. Je n'ai observé rien de semblable lorsque l'expérience était bien faite, et la formule (17), qui donne la rotation de l'analyseur qui rend minimum l'intensité de la lumière dans le cas considéré, montre que cette rotation ne peut s'annuler que lorsque φ, qui varie avec l'incidence de φ_0 à π, devient égale à π, et l'incidence est par conséquent de 90°.

Il serait donc bien de faire de nouvelles recherches dans ce cas particulier; mais il faut faire remarquer que le désaccord pourrait s'expliquer.

M. Kundt non seulement ne s'est pas aperçu de la nécessité de cacher les parties du miroir où l'aimantation n'est pas maximum, mais il n'indique pas non plus de quelle manière il avait orienté exactement avant l'expérience l'analyseur et le polariseur.

Or il suffirait d'admettre que, dans l'expérience de M. Kundt, le polariseur ne donnait pas exactement des vibrations parallèles au plan d'incidence, pour expliquer l'inversion apparente du phénomène de M. Kerr (*voir* n° 13).

Cela mérite quelques explications.

Supposons que la vibration incidente, au lieu d'être dirigée suivant l'axe O_0x_0, soit inclinée d'un petit angle ω sur cet axe. Les composantes X, Y de la vibration réfléchie seront données par les formules (11). Écrivons les composantes X_1, Y_1, suivant deux nouveaux axes, dont celui des x_1 soit compris entre les directions positives des x, y, et soit incliné sur l'axe des x d'un angle α. Nous aurons

$$X_1 = X\cos\alpha + Y\sin\alpha, \quad Y_1 = Y\cos\alpha - Y\sin\alpha.$$

Admettons que la direction de l'axe des y_1 soit précisément celle de la section principale, l'analyseur; celui-ci

transmettra la seule vibration Y_1 et, en vertu de (11), on pourra écrire

$$\begin{aligned} Y_1 = \frac{\sin\theta}{1+p^2}\big(&kp\cos\omega\cos\alpha\sin\varphi - h\sin\omega\cos\alpha - kp^2\sin\omega\cos\alpha\cos\varphi \\ &- k\cos\omega\sin\alpha\cos\varphi - hp^2\cos\omega\sin\alpha - kp\sin\omega\sin\alpha\sin\varphi\big) \\ - \frac{\cos\theta}{1+p^2}\big(&- kp\cos\omega\cos\alpha\cos\varphi + kp\cos\omega\cos\alpha - kp^2\sin\omega\cos\alpha\sin\varphi \\ &- k\cos\omega\sin\alpha\sin\varphi - hp\sin\omega\sin\alpha + kp\sin\omega\sin\alpha\cos\varphi\big). \end{aligned}$$

On pourra donner à cette vibration la forme ordinaire $Y_1 = A\sin(\theta - \psi)$, et alors A^2 qui est proportionnel à l'intensité, sera égal à la somme des carrés des coefficients de $\sin\theta$ et de $\cos\theta$, et, réductions faites, on trouve

$$(33)\quad \left\{ \begin{aligned} (1+p^2)^2 A^2 = {} & p^2(h^2+k^2)(\cos^2\omega\cos^2\alpha + \sin^2\omega\sin^2\alpha) \\ & + (h^2 + k^2p^4)\sin^2\omega\cos^2\alpha \\ & + (k^2 + h^2p^4)\cos^2\omega\sin^2\alpha \\ & - hkp(1+p^2)\sin(2\omega + 2\alpha)\sin\varphi \\ & + \tfrac{1}{2}hk(1+p^4)\sin 2\omega\sin 2\alpha\cos\varphi \\ & - hkp^2\cos 2\omega\cos 2\alpha\cos\varphi \\ & - hkp^2\cos(2\omega + 2\alpha)\cos\varphi. \end{aligned} \right.$$

Si à présent nous supposons ω constant et α variable, c'est-à-dire en laissant invariable l'orientation de la vibration incidente, nous faisons tourner l'analyseur, la position qui donne à la lumière l'intensité minimum se trouvera en égalant à zéro la dérivée de A^2 par rapport à α. On arrive de cette manière à la formule suivante :

$$(34)\quad \left\{ \tang 2\alpha = \frac{4hkp(1+p^2)\cos 2\omega\sin\varphi - 2hk(1+p^2)^2\sin 2\omega\cos\varphi}{\left[\begin{aligned}&(k^2-h^2)(1-p^4) + (h^2+k^2)(1-p^2)^2\cos 2\omega \\ &+ 8hkp^2\cos 2\omega\cos\varphi + 4hkp(1+p^2)\sin 2\omega\sin\varphi\end{aligned}\right]}. \right.$$

En posant $\omega = 0$, cette formule se change dans la formule (17), comme cela devait être ; mais, lorsque ω n'est pas

nul, elle est bien différente de (17). En effet, l'ω_1 de (17), qui correspond à α de (34), ne peut être zéro pour aucune incidence comprise entre 0° et 90°, et la rotation de l'analyseur, qui rend minimum l'intensité, ne peut changer de signe. Dans le cas actuel où le polariseur a été tourné d'un angle ω, le deuxième membre de (34) s'annule si l'on a

$$\operatorname{tang} 2\omega = \frac{2p}{1+p^2} \operatorname{tang} \varphi,$$

et, si l'on augmente encore ω, α change de signe. Voilà donc que, lorsque le polariseur, au lieu de fournir des vibrations parallèles au plan d'incidence, n'est pas exactement placé, la rotation de l'analyseur nécessaire pour rendre minimum la lumière peut s'annuler et puis changer de signe.

La valeur de l'angle ω, qui rend nulle la rotation de l'analyseur, est d'autant plus petite que l'incidence s'approche plus de 90°. En effet $\operatorname{tang} \varphi$ s'approche alors de zéro. C'est donc aux incidences proches à 90° que la plus grande exactitude est nécessaire dans l'orientation initiale des nicols, et que le plus petit dérangement du polariseur peut produire une inversion dans la rotation compensatrice de l'analyseur.

La dernière formule écrite est identique à (27). En y réfléchissant un peu on reconnaîtra que cela devait être.

Ce qu'on vient d'expliquer à propos de l'influence qu'un petit déplacement du polariseur peut produire sur des mesures faites avec l'analyseur pourrait se répéter à propos de l'influence d'un petit déplacement de l'analyseur, sur les mesures faites avec le polariseur. Les résultats seraient semblables. On pourrait encore traiter la même question, dans le cas de vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence, et les conséquences seraient encore analogues.

Mais, en restant au cas de l'expérience de M. Kundt, on pourra conclure de cette analyse qu'au moins jusqu'à preuve contraire il est légitime de supposer que l'inversion de l'effet de M. Kerr observée par le physicien allemand n'est qu'apparente et causée par une petite imperfection dans l'orientation du polariseur.

Enfin M. Kundt, dans son beau travail, touche la question de l'explication du phénomène de M. Kerr. Il rappelle à ce propos que dans la réflexion métallique la lumière pénètre probablement quelque peu dans le corps réfléchissant; si celui-ci a un pouvoir rotatoire, les vibrations réfléchies doivent être tournées. Pour illustrer cette vue, M. Kundt répète l'expérience de M. Kerr en substituant une lame de verre au miroir d'acier et recevant dans l'analyseur la lumière réfléchie par la deuxième surface de la lame. Il obtient ainsi des phénomènes semblables à ceux décrits par M. Kerr.

Mais le verre, aussi bien que le fer, font tourner par transmission les vibrations dans le sens du courant; les rotations obtenues avec le verre dans cette expérience furent au contraire de sens opposé à celles données par le miroir d'acier. On ne peut donc pas comparer le fer à une lame transparente qui réfléchisse par sa seconde surface, et il faut absolument avoir recours à la décomposition en rayons elliptiques pour expliquer les phénomènes, comme je l'ai fait dans mon dernier Chapitre. De cette manière, au lieu de considérer directement l'espace que les rayons parcourent dans l'intérieur du corps réfléchissant, on prend le phénomène de la réflexion en bloc, en tenant compte de la diminution d'intensité et du retard de chaque vibration elliptique composante, de même que dans la réflexion métallique ordinaire, en tenant compte de la différence de phase des vibrations rectilignes composantes et de leur diminution d'intensité, on admet indirectement une pénétration de la lumière dans le métal.

Dans ma théorie, en s'en tenant à l'idée d'une pénétration de la lumière dans le corps réfléchissant, on admet tacitement que la rotation des vibrations se produit, non parce que la vibration rectiligne incidente parcourt un certain intervalle dans un corps doué de pouvoir rotatoire, comme dans l'expérience de la lame de verre, mais parce que la vibration se décompose en deux vibrations elliptiques qui parcourent à l'intérieur du corps, avec des vitesses différentes, des intervalles probablement différents.

SUR PLUSIEURS PRODUCTIONS ARTIFICIELLES DE MINÉRAUX NATURELS OBTENUS A L'AIDE DES CHLORURES MÉTALLIQUES;

PAR M. ALEXANDRE GORGEU.

Un certain nombre de synthèses minéralogiques opérées jusqu'à présent par la voie sèche l'ont été avec le secours des chlorures. Dans certains cas, ils ont été employés comme simples fondants : ainsi ont été reproduits plusieurs péridots et pyroxènes par M. Lechartier, les apatites par MM. H. Deville et Forschhammer, la fluorine par MM. Scheerer et Drechsel, la calcite, la withérite, la strontianite par M. Bourgeois, etc., etc.; dans d'autres synthèses fondées sur une double décomposition les chlorures ont encore été utilisés; M. Manross, entre autres savants, en fondant des phosphates, tungstates et sulfates alcalins dans divers chlorures, a obtenu des apatites chlorées, ainsi que des tungstates et sulfates naturels; enfin le nombre est trop grand pour les énumérer ici des oxydes et sels naturels reproduits en faisant agir la vapeur d'eau, la silice, les acides tungstique, molybdique, sulfhydrique, etc., sur les chlorures fondus ou volatilisés.

Je me proposerai dans ce travail l'examen des produits nouveaux que j'ai obtenus avec les chlorures de manganèse, de fer et de calcium.

Le procédé qui m'a permis de préparer ces substances sous une forme et avec des propriétés à peu près identiques à celles des produits naturels est très simple. Il consiste à soumettre à l'action de la vapeur d'eau seule ou de l'air humide un chlorure pur ou impur, mélangé préalablement de silice ou d'argile.

Il repose, particulièrement en ce qui concerne les silicates simples ou composés, sur la formation d'oxychlorures résultant de l'action de la vapeur d'eau sur le chlorure employé; cette réaction met ainsi en contact avec la silice ou l'argile les oxydes, sous forme liquide; c'est-à-dire dans les conditions les plus favorables aux combinaisons chimiques que de pareils mélanges peuvent produire.

La silice que l'on a fait agir sur les chlorures fondus a presque toujours été celle qui provenait de l'action des acides sur les silicates alcalins; cet acide, après un lavage complet et une douce dessiccation, renfermait $\frac{25}{100}$ d'eau. On l'a préférée à la silice calcinée et au sable parce qu'elle agit plus rapidement, se transforme entièrement en silicate assez souvent et donne ordinairement naissance à des cristaux plus gros et qui, étant exempts de silice incluse, sont bien transparents.

La manière d'opérer, commune aux diverses productions artificielles de substances naturelles, consiste dans l'emploi d'un creuset de platine de forme ordinaire et de 50^{cc} de capacité, muni d'un couvercle percé de deux ouvertures; l'une d'elles est destinée à laisser passer un fil de platine agitateur, l'autre, plus large, est traversée par le tube de porcelaine qui amène le gaz chargé de vapeur d'eau. La chaleur donnée par un bec de Bunsen suffit lorsqu'elle peut élever le mélange fondu à la température

du rouge-cerise clair, que l'on a rarement besoin de dépasser. Le couvercle doit avoir des bords de 5^{mm} à 8^{mm} à demi rabattus, et l'extrémité inférieure du fil de platine doit être tournée en spirale plate, afin de faciliter le mélange des parties solides avec le chlorure fondu.

L'examen cristallographique et optique des cristaux décrits dans ce travail est en grande partie dû à l'obligeance de M. Émile Bertrand, auquel je demande la permission de témoigner ici ma profonde reconnaissance.

Le microscope polarisant, imaginé par M. Bertrand, source journalière de progrès importants en Minéralogie, est appelé à rendre de grands services, aux chimistes surtout, ainsi que je l'ai constaté, lorsque les produits cristallisés d'une même réaction sont multiples. L'emploi de cet instrument devient d'ailleurs indispensable lorsqu'il s'agit d'établir, au point de vue optique, l'identité de cristaux artificiels, généralement très petits, avec ceux de même composition que l'on rencontre dans la nature.

Je commencerai par l'étude des produits auxquels le chlorure de manganèse donne naissance, parce que, faciles à obtenir purs, ils ont tous pu être examinés avec détails et analysés; il n'en a pas été de même pour quelques-uns des composés dérivés des chlorures de fer et de calcium.

Les substances cristallisées obtenues avec le chlorure de manganèse fondu sont les suivantes : la hausmannite ($MnO^2, 2MnO$), par l'action de l'air humide; la rhodonite (SiO^2, MnO); la téphroïte ($SiO^2, 2MnO$), et le silicate chloruré de manganèse ($SiO^2, 2MnO + mnCl$) en combinant l'action de la silice et de la vapeur d'eau dans une atmosphère neutre ou réductrice; enfin le grenat manganésifère ou spessartine [$3SiO^2\,2Al^2O^3 + 3(SiO^2, 2MnO)$] obtenu dans les mêmes conditions que les silicates précédents, mais en substituant l'argile à la silice.

HAUSMANNITE ARTIFICIELLE.

L'oxyde rouge de manganèse a été obtenu cristallisé à l'aide de procédés différents par MM. Daubrée, Debray, H. Deville, Kuhlmann et Bourgeois, mais on ne l'a pas encore produit sous forme de cristaux susceptibles d'une mesure exacte dont on pût conclure leur identité avec la hausmannite. Le mode d'opérer qui va être indiqué reproduit artificiellement cet oxyde naturel avec des dimensions qui permettent un examen cristallographique complet.

Mode de préparation. — Le procédé consiste à maintenir le chlorure de manganèse fondu pendant plusieurs heures au sein d'une atmosphère oxydante chargée de vapeur d'eau. A cet effet, on place un creuset de porcelaine ou de platine haut de $0^m,03$ environ, contenant le tiers de son volume de chlorure anhydre, dans un creuset de platine haut de $0^m,05$ et recouvert d'une lame de même métal, dont les bords à demi rabattus dépassent de quelques millimètres le grand creuset et ne reposent sur lui qu'en plusieurs points.

Il convient d'employer un creuset de porcelaine quand on veut obtenir des cristaux mesurables; avec celui de platine, on les produit petits, mais exempts de silicates.

Le tout est chauffé au-dessus d'un bec Bunsen, de telle sorte que le chlorure soit maintenu au rouge-cerise et que les gaz qui pénètrent dans l'intérieur de l'appareil ne soient pas réducteurs. Il faut éviter une température trop basse, parce que l'oxyde rouge pourrait être mélangé de sesquioxyde ou d'oxychlorure; une température trop élevée, en provoquant un dégagement trop abondant de vapeurs de chlorure, apporterait un obstacle à l'entrée des gaz extérieurs qui sont les agents actifs dans le procédé.

En opérant au rouge-cerise, il se produit sous l'influence

de la vapeur d'eau, au sein du chlorure volatilisé ou fondu, de l'acide chlorhydrique qui se dégage continuellement, du protoxyde de manganèse aussitôt suroxydé par l'air et, en conséquence, un dépôt cristallisé de suroxyde. Les cristaux formés sur les parois intérieure et extérieure du creuset de porcelaine atteignent parfois un demi-millimètre d'épaisseur; ce sont des octaèdres opaques, doués d'un vif éclat métallique.

Les cristaux obtenus sont d'autant plus gros que l'on a prolongé davantage l'opération, en prenant soin de rajouter à plusieurs reprises du chlorure, afin de remplacer celui qui a été sublimé ou décomposé.

Une bonne préparation demande au moins cinq à six heures et ne doit être arrêtée, après la dernière addition de chlorure, qu'au moment où le dégagement acide a presque cessé : on évite ainsi la présence de l'oxychlorure de manganèse. L'oxyde rouge débarrassé des parties légères, ordinairement peu abondantes, à l'aide de quelques décantations rapides, est lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne lui cède plus de chlorure, et séché au delà de 100°.

Propriétés. — Ainsi préparé, le produit obtenu présente tous les caractères de la hausmannite; soumis à une forte chaleur, il ne change pas de poids quand il a été préparé dans le creuset de platine; sa densité 4,80, prise sur des grains à peu près uniformes; sa dureté 5,5, ainsi que la couleur de sa poussière, sont exactement les mêmes que celles de l'oxyde naturel; enfin cette identité est confirmée par la forme des cristaux. Ils dérivent du prisme droit à base carrée comme la hausmannite, se présentent sous la forme d'octaèdres aigus b^1 (112) surmontés de l'octaèdre obtus b^3 (116), combinaison habituelle à l'oxyde naturel, et offrent absolument les mêmes angles que lui.

Le bromure et l'iodure de manganèse produisent les

mêmes cristaux que le chlorure dans l'appareil à hausmannite artificielle.

Remarques. — Je me suis assuré, après différentes épreuves auxquelles j'ai soumis le chlorure de manganèse, que la formation de l'oxyde rouge résultait de l'action combinée, sur ce sel, de la chaleur, de l'air et de la vapeur d'eau.

Le chlorure, en effet, maintenu en fusion dans un courant de gaz inerte sec, l'acide carbonique, n'éprouve, sous l'action de la chaleur seule, aucune altération; lorsque ce gaz est humide, le sel est bien décomposé avec dégagement d'acide chlorhydrique, mais les produits fixes formés sont du protoxyde vert en partie amorphe, en partie cristallisé, et de l'oxychlorure manganeux. L'air sec, dans les mêmes conditions, n'agit que difficilement sur le chlorure avec production d'oxyde octaédrique brillant et de chlore; ce n'est enfin que par l'emploi d'un courant d'air chargé d'humidité que l'on voit, ainsi que dans le mode de préparation de la haussmannite artificielle, les cristaux se produire facilement; il sort alors de l'appareil un mélange d'acide et de chlore.

En présence de l'analogie frappante qui existe entre les deux manganites neutres artificiel et naturel, il devait venir à l'idée de soumettre le procédé dont il est ici question aux conditions qui se seraient probablement rencontrées dans la nature au cas où la hausmannite y aurait été produite d'une manière analogue.

Pour y parvenir, on a essayé de préparer cet oxyde soit avec du chlorure de manganèse additionné de fortes proportions de bromure et d'iodure, soit au moyen d'un mélange du même sel avec $\frac{10}{100}$ à $\frac{20}{100}$ de chlorures alcalins et alcalino-terreux; dans les deux cas on a obtenu des cristaux octaédriques brillants, anhydres, inaltérables au rouge vif et ne contenant dans la deuxième expérience que des

quantités insignifiantes des bases ajoutées. En dernier lieu on a renouvelé la même préparation en ajoutant à un mélange de chlorures manganeux, alcalins et terreux $\frac{10}{100}$ de chlorures de fer, de zinc, de cuivre et de plomb, métaux associés quelquefois au manganèse dans ses minerais; dans ces nouvelles conditions on a constaté que les cristaux de la partie sublimée, après lavage et séparation par décantation brusque de la partie légère, sont encore de l'oxyde rouge octaédrique et qu'ils ne renferment que de petites quantités des métaux ajoutés au sel de manganèse.

L'analyse suivante de la hausmannite d'Ilmenau, à gangue de barytine, le meilleur échantillon que j'aie pu me procurer, montre que ce minéral contient, lui aussi, bien peu de bases étrangères :

Gangue ($BaOSO^3$)	1,45
Fe^2O^3	0,70
CaO	0,55
MgO	0,45
Alcalis	0,20
PhO^5	0,50
Co^2	0,25
MnO	89,10
Oxyde en sus MnO	6,70
Perte	0,10
	100,00

Elle prouve également que le suroxyde de manganèse qu'elle renferme, déduction faite des impuretés, présente exactement la composition de l'oxyde rouge : 0,93 de protoxyde et 0,07 d'oxygène.

Conclusions. — Le mode de préparation de la hausmannite à l'aide du chlorure de manganèse *peut* donc avoir été celui qui dans la nature a donné naissance à l'oxyde naturel.

J'ai trouvé intéressant de rechercher si le même procédé pouvait produire simultanément la gangue et le minerai.

Lorsqu'on traite la haussmannite de Ilmenau, à gangue de barytine, par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète du suroxyde, on constate, sur les parois de la gangue, directement en contact avec l'oxyde, des empreintes triangulaires laissées par les cristaux de hausmannite. Cette remarque permet de conclure que le dépôt du sulfate de baryte s'est effectué pendant ou après, mais certainement pas avant, celui du minerai de manganèse.

Un fait que j'ai observé rend possible l'hypothèse du dépôt simultané, et ce fait consiste dans la solubilité très grande du sulfate de baryte dans le chlorure de manganèse fondu; celui-ci peut en dissoudre près de 0,40 au rouge-cerise et jusqu'à son poids au rouge vif. La masse fondue est limpide; après un refroidissement lent, elle dépose de beaux cristaux identiques à la barytine.

Enfin, si l'on soumet le chlorure de manganèse saturé de sulfate de baryte à l'action de la chaleur dans l'appareil qui donne naissance à la hausmannite, on obtient comme résidu un mélange de celle-ci et de barytine bien cristallisée.

Cette formation simultanée d'un minerai et de sa gangue n'a pas encore été effectuée, je crois, par les procédés de production artificielle des espèces minérales naturelles.

OXYCHLORURE DE MANGANÈSE.

Le chlorure de manganèse fond au rouge sombre. Dans cet état, en présence de la vapeur d'eau et lorsqu'on évite l'arrivée des gaz oxydants, l'oxychlorure se forme si facilement que, pour obtenir le chlorure fondu pur, il faut faire intervenir le gaz acide chlorhydrique. La quantité

d'oxychlorure augmente avec l'élévation de la température; mais on constate en même temps la formation de protoxyde vert cristallisé, transparent et monoréfringent.

L'oxychlorure est assez rapidement décomposé par l'eau et plus lentement par l'alcool concentré; dans ce dernier liquide, il se présente sous forme de fines aiguilles ou lames biréfringentes, groupées en grand nombre et anhydres.

La présence continuelle du protoxyde vert n'a pas permis d'en connaître la composition exacte; les résultats des analyses qui en ont été faites se sont d'autant plus rapprochés de ceux qu'exige la formule $MnCl, MnO$ que les produits analysés étaient plus purs.

L'oxychlorure de manganèse, sous l'influence suffisamment prolongée de la vapeur d'eau, au rouge, se transforme complètement en protoxyde vert cristallisé.

La présence des chlorures alcalins ou alcalino-terreux retarde la décomposition du chlorure de manganèse; avec 1^{éq} ou 2^{éq} de sel marin pour 1^{éq} de chlorure de manganèse, elle est trois ou sept fois moins rapide. Le sable et l'argile, au contraire, en absorbant le protoxyde à mesure qu'il se produit, ainsi qu'il sera dit plus loin, facilitent singulièrement la décomposition du chlorure.

RHODONITE ET TÉPHROÏTE.

Ces espèces minérales ont déjà été reproduites, la première par M. Bourgeois, la seconde par Berthier, en combinant directement à haute température la silice avec le protoxyde ou le carbonate de manganèse.

Lorsqu'on fait agir la silice précipitée sur le chlorure de manganèse fondu en présence de la vapeur d'eau amenée par un courant d'acide carbonique ou mieux d'hydrogène, la nature des produits varie avec la proportion et l'état de pureté du sel employé.

$1^{éq}$ ou $2^{éq}$ de chlorure maintenus fondus avec $1^{éq}$ de silice jusqu'à ce que cesse le dégagement d'acide chlorhydrique, donnent naissance à deux résidus où dominent, dans le premier, le silicate acide de manganèse SiO^2MnO et, dans le deuxième, le silicate neutre $SiO^2, 2MnO$. Ils sont tous deux confusément cristallisés et contiennent un excès de silice par suite de la volatilisation d'une partie du chlorure. Si l'on emploie un grand excès de chlorure, $10^{éq}$, par exemple, il se forme surtout du silicate chloruré $SiO^2, 2MnO + MnCl$, mêlé de cristaux très rongés de silicate neutre; enfin, en opérant sur 15^{gr} de chlorure, additionnés de 5 à 10 pour 100 de chlorure alcalin, et 1^{gr} de silice, il se produit du silicate acide après une demi-heure au plus de fusion au rouge-cerise clair ou du silicate neutre après trois quarts d'heure. Ils se présentent sous forme de cristaux nets, transparents, atteignant de $0^{mm},2$ à $0^{mm},7$ d'épaisseur. C'est à ce dernier mode de procéder que j'ai eu recours pour obtenir la rhodonite et la téphroïte artificielles.

Préparation. — Il convient d'opérer au rouge-cerise clair, de faire traverser à l'hydrogène une solution chaude de permanganate de potasse, de bien agiter les mélanges à l'aide de la spirale de platine pendant la fusion et de donner à la fin un coup de feu au rouge orangé clair, avant de procéder au refroidissement lent du creuset. Dans ces conditions, toute la silice est transformée en silicates.

Les deux culots obtenus, soit après une demi-heure, soit après trois quarts d'heure, sont colorés en brun à la partie supérieure par de l'oxyde rouge de manganèse, que l'on enlève au moyen d'un peu d'eau; on concasse ensuite et l'on fait agir l'eau chaude jusqu'à désagrégation complète.

Le premier des résidus, celui qui doit renfermer le silicate acide, est traité à chaud par l'acide chlorhydrique, étendu de 2^{vol} d'eau et de quelques gouttes d'acide sulfu-

reux, jusqu'à dissolution complète des cristaux gris de silicate neutre. La partie insoluble, rose, est alors composée uniquement de bisilicate.

La partie insoluble dans l'eau de la seconde préparation contient une partie blanche ou jaunâtre provenant du chlorosilicate décomposé par l'eau; on l'en débarrasse au moyen d'une solution froide d'acide chlorhydrique étendu de 20^{vol} à 50^{vol} d'eau aiguisée d'acide sulfureux. Ce mélange acide laisse insolubles les cristaux gris de silicate neutre. Le bisilicate rose, qui s'y trouve parfois mélangé en petite quantité, ne nuit pas plus à leur analyse qu'à l'examen de leurs propriétés.

Analyse. — Pour analyser le silicate rose, on l'a pulvérisé finement et fondu avec 5 parties de carbonate de soude; c'est dans la solution chlorhydrique du produit de la fusion que l'on a dosé la silice et le manganèse par les procédés ordinaires.

Afin de déterminer la composition du sel neutre, ordinairement associé à une petite quantité de silicate rose, on traite à chaud un poids donné du mélange pulvérisé par de l'acide chlorhydrique étendu de 2^{vol} d'eau, en agitant constamment, jusqu'à ce que la partie grise ait complètement disparu. Dans ces conditions, si l'on ne voit pas de silice insoluble, la liqueur acide contient tous les éléments du silicate neutre, éléments faciles à doser. Lorsque l'acide a isolé une partie de la silice et que celle-ci est mélangée à du silicate rose, on l'en sépare en faisant agir pendant quelques instants sur elle une solution bouillante de carbonate sodique saturée à froid; il ne reste plus qu'à rechercher le poids de la silice dissoute dans ce dernier liquide et ceux de la silice et de l'oxyde manganeux contenus dans la liqueur chlorhydrique, pour connaître la composition du silicate neutre.

Les solutions alcaline ou acide étant sans action notable sur le silicate rose, la présence de ce dernier n'apporte au-

cune perturbation dans les résultats de l'analyse; il faut seulement déduire le poids du sel rose de celui du mélange soumis à l'analyse.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Silicates rose.	Silicates gris.	Rhodonite SiO^2MnO.	Téphroïte $SiO^2\,2MnO$.
SiO^2 . . .	45,9	29,9	45,9	29,4
MnO . . .	54,0	70,0	54,1	70,6
	99,9	99,9	100,0	100,0

Ces deux espèces de cristaux ont donc la même composition que la rhodonite et la téphroïte pures.

Une partie du manganèse, dans les silicates naturels, est remplacée par du fer, du calcium et du magnésium.

Il m'a suffi d'ajouter quelques centièmes des chlorures de ces derniers métaux au sel de manganèse pour obtenir un silicate neutre présentant la composition suivante, qui la rapproche complètement des espèces naturelles :

	Téphroïte artificielle.	Oxygène.	Téphroïte naturelle.
SiO^2	32,1	1	»
MnO	54,4	0,99	»
FeO	3,1		0,3 à 4
CaO	0,9		0,5 à 5
MgO	9,4		0,1 à 18
	99,9		

Le silicate gris préparé en présence du chlorure de zinc ne contient pas d'oxyde de ce métal.

Le bromure de manganèse, fondu avec la silice, donne aisément naissance aux deux silicates; avec l'iodure, on les produit encore, mais difficilement et en petite quantité.

Propriétés physiques. — L'éclat des deux silicates artificiels est identique à celui des produits naturels; vitreux dans le sel acide et adamantin dans l'autre. La couleur rose ou rose brunâtre du bisilicate naturel, celle de la téphroïte d'un gris clair ou brunâtre se retrouvent dans les produits artificiels suivant l'état de pureté du sel de manganèse employé.

La teinte gris de cendre que présente le sel neutre artificiel pur, si différente de la couleur franchement rose des combinaisons manganeuses à acides incolores, m'a paru mériter une attention particulière. J'ai fait de nombreuses préparations de téphroïte artificielle en employant, soit du chlorure ou du bromure de manganèse, soit des mélanges de chlorures divers, en opérant à des températures variées, enfin en agissant au sein d'une atmosphère neutre, réductrice ou oxydante, et toujours les cristaux obtenus ont présenté une couleur grise ou enfumée. Cette teinte n'est donc pas accidentelle, mais bien caractéristique du silicate neutre de manganèse.

Il résulte de l'examen cristallographique des deux silicates artificiels que le sel rose cristallise, comme la rhodonite, dans le système du prisme rhomboïdal doublement oblique et que les cristaux du silicate gris dérivent, comme ceux de la téphroïte, du prisme rhomboïdal droit. Quant à leurs propriétés optiques, celles qui ont pu être observées sont conformes à celles que présentent les produits naturels.

Les densités des silicates artificiels et naturels sont sensiblement les mêmes :

Bisilicate artificiel	3,68
Silicate neutre artificiel	4,08
Rhodonite	3,43 à 3,68
Téphroïte	4,00 à 4,12

Leurs duretés, 5 (silicate rose), 5,5 (silicate gris), sont

inférieures à celles de la rhodonite, 5,5 à 6, et de la téphroïte, 5,5 à 6,5, indiquées dans les livres.

Propriétés chimiques. — J'exposerai avec quelques détails l'action exercée sur les silicates de manganèse par certains agents naturels, à cause des conséquences intéressantes que l'on peut, à mon avis, en tirer au sujet des minerais de manganèse silicifère.

Les deux silicates, lavés et séchés à l'air, sont anhydres, exempts de chlorure et de suroxyde. Exposés au contact de l'air sec ou humide et même au sein de l'eau aérée pendant plusieurs mois, ils ne paraissent pas s'oxyder notablement.

Après une heure de grillage, le silicate rose brunit légèrement, sans augmenter de poids; le silicate gris, traité de même, devient noir en absorbant 0,002 d'oxygène. Tous deux fondent difficilement au rouge vif; les résidus présentent l'aspect d'un émail brun. Un mélange fondu de chlorure de manganèse et de 0,05 à 0,10 de chlorure de sodium dissout chacun des silicates et, par refroidissement, les dépose sous forme de cristaux bien définis.

On peut aisément transformer le silicate rose en silicate gris et *vice versa*. Le premier, en effet, fondu dans le mélange précédent des deux chlorures, se sature de protoxyde sous l'influence de la vapeur d'eau et se change peu à peu en silicate neutre; celui-ci, soumis à l'action de la silice dans le même fondant à l'abri de l'air et de la vapeur aqueuse, se sature, au contraire, de silice et reproduit le bisilicate insoluble dans les acides énergiques.

L'acide chlorhydrique bouillant dissout difficilement quelques centièmes de silicate rose; étendu de 2^{vol} d'eau, il dissout rapidement à chaud le silicate neutre. La dissolution se fait sans dépôt de silice lorsque l'on a pris soin de bien pulvériser le silicate gris, d'agiter constamment et de n'amener que lentement le mélange à l'ébullition. Cet acide, étendu de 50^{vol} d'eau froide, dissout à peine $\frac{2}{100}$ du

silicate neutre après une demi-heure de contact et est sans action sur le sel rose.

Une solution saturée d'acide sulfureux, additionnée de 5 parties d'eau, après quarante-huit heures de contact, n'agit pas sur le bisilicate et décompose entièrement le sel neutre.

L'eau saturée de chlore dissout à peine quelques millièmes du sel acide, après trois mois de contact; elle noircit déjà fortement le sel neutre après quarante-huit heures, ronge ses cristaux et dissout une partie de la silice devenue libre.

Les acides carbonique et sulfhydrique en dissolutions saturées, après plusieurs mois, décomposent 5 à 10 pour 100 du monosilicate avec production de silice et de carbonate ou de sulfure cristallisés inaltérables à l'air; une partie de ces corps seulement est dissoute par les véhicules acides. Le bisilicate, dans le même temps, ne perd que $\frac{2}{1000}$ à $\frac{3}{1000}$ de son poids dans l'acide carbonique et moins de $\frac{1}{100}$ dans l'acide sulfhydrique.

Une solution de bicarbonate de soude renfermant 2,8 pour 100 de sel, c'est-à-dire quatre fois autant que l'eau de Vichy, a été laissée en contact avec les silicates douze heures de 40° à 60° et douze heures à la température ordinaire; après ce temps, le sel rose ne contient que des traces de carbonate, tandis que le résidu du sel neutre donne avec l'acide chlorhydrique une vive effervescence.

La rhodonite (pajsbergite) se comporte absolument comme le silicate rose dans toutes les circonstances précitées. Je n'ai pu faire la même comparaison avec la téphroïte naturelle dont je n'avais pas de spécimen pur à ma disposition.

Conclusions. — 1° Les silicates de manganèse, dont le mode de préparation vient d'être exposé, paraissent identiques à la rhodonite et à la téphroïte.

2° Ce mode de production, n'exigeant que l'action de la vapeur d'eau sur un mélange fondu de silice ou de sable et de chlorure de manganèse pur ou impur, *peut* donc être celui qui a été mis en œuvre dans la nature.

SILICATE CHLORURÉ DE MANGANÈSE.

Préparation. — Toutes les fois que l'on fait agir, pendant trois quarts d'heure, à la température du rouge-cerise, un courant d'hydrogène saturé de vapeur d'eau sur un mélange de 20^{gr} de chlorure de manganèse pur et de 1^{gr} de silice, on obtient, comme résultat de l'opération, un culot renfermant, au sein du chlorure en excès, de la rhodonite, de la téphroïte et surtout une combinaison de silicate neutre et de chlorure de manganèse, la première de ce genre qui ait encore été signalée [1].

Ce corps est rapidement dédoublé par l'eau, mais résiste bien pendant vingt-quatre à quarante-huit heures à l'action de l'alcool concentré. C'est à l'aide de ce dissolvant que l'on enlève l'excès de chlorure après avoir concassé le culot.

Le résidu insoluble, que l'on sèche sur de la porcelaine dégourdie, puis dans le vide, est un mélange de silicates simples biréfringents et de grandes lamelles à arêtes vives qui n'agissent pas sur la lumière polarisée et appartiennent au nouveau sel double.

Il est facile de s'assurer que ces derniers cristaux préexistaient dans la masse fondue; celle-ci présente,

---

[1] M. Le Châtelier, dans sa Communication du 24 décembre 1883 à l'Académie des Sciences, après l'exposé des propriétés du chlorosilicate de chaux, s'exprime ainsi : « On ne connaissait pas de composés semblables, etc., etc. » Je me permettrai de faire observer à M. Le Châtelier que, dans une Note présentée le 3 décembre, j'ai signalé (p. 1304) l'existence d'un silicate chloruré de manganèse, sel dont j'avais fait connaître sommairement la composition, la préparation et les propriétés, en novembre, à la Société de Minéralogie dont M. Le Châtelier est un membre distingué.

après son refroidissement, une structure feuilletée et l'on distingue, parmi les lames roses qui la composent, celles du chlorure qui deviennent humides à l'air sans perdre leur transparence et celles du chlorosilicate qui prennent une apparence laiteuse dans le même milieu. Les premières, vues au microscope polarisant de M. Émile Bertrand, présentent la croix et les anneaux des cristaux à un axe, tandis que les autres n'offrent rien de semblable.

La présence du silicate rose, qui agit comme absorbant de l'oxyde manganeux, est indispensable; elle s'oppose à la production d'oxychlorure ou de protoxyde vert cristallisés dont la présence rendrait impossible l'analyse du sel double.

Analyse. — Pour déterminer la composition du silicate chloruré, on traite rapidement la partie insoluble dans l'alcool par 50 à 100 fois son poids d'eau aiguisée de $\frac{1}{100}$ à $\frac{2}{100}$ d'acide azotique et de quelques gouttes d'acide sulfureux; cette liqueur acide n'attaque pas sensiblement les silicates simples, dans le temps que dure le contact, et l'on trouve dans la solution acide tous les éléments du sel double.

Voici les résultats de l'analyse d'un silicate chloruré, déduction faite du silicate rose et de l'eau absorbée pendant la dessiccation.

Le chlorure de manganèse employé à sa préparation contenait un peu de chaux et des traces de magnésie :

		Oxygène.	
SiO^2	17,50		9,33
MnO	40,20	9,06	
CaO	1,10	0,30	9,60
MgO	0,60	0,24	
Cl	22,80		
Mn corresp. à Cl	17,60		
	99,80		

Il résulte de ces nombres que le rapport de l'oxygène de la silice à celui des bases est :: 1 : 1,03; celui de la silice aux protoxydes :: 1 : 1,93 et celui du silicate neutre au chlorure :: 1 : 1,10.

La formule $SiO^2, 2MnO + MnCl$ répond à la composition et aux propriétés de ce composé. En atomes on pourrait l'écrire $SiO^4Mn'(MnCl'')$.

L'excès du chlorure provient de petits cristaux biréfringents de ce sel contenus à l'état d'inclusions dans les lamelles monoréfringentes de chlorosilicate; dans une préparation où l'on a prolongé l'action de l'alcool jusqu'à la disparition des inclusions, la proportion du chlorure combiné à $1^{éq}$ de silicate neutre est descendue à $0^{éq},73$.

La synthèse du chlorosilicate de manganèse peut être effectuée facilement en fondant le silicate neutre avec un excès de chlorure dans un courant d'hydrogène sec.

On a essayé plusieurs fois, mais sans succès, de combiner le bisilicate rose au chlorure de manganèse.

Propriétés. — La forme des cristaux de chlorosilicate manganeux n'a pu être déterminée exactement. Ils appartiennent certainement au premier système cristallin, puisqu'ils sont monoréfringents; mais leur apparence est si bizarre et ils sont tellement allongés que l'on ne sait à quelle forme de ce système on doit les rattacher.

Leur couleur est rosée au sein de l'alcool. Ils sont anhydres. L'air sec est sans action sur eux; mais, exposés à l'air humide, ils en absorbent assez rapidement l'humidité et brunissent.

Sous l'influence d'un grillage lent le silicate chloruré perd peu à peu son chlore, sous forme d'acide chlorhydrique, à partir du rouge sombre, et laisse un résidu dans lequel on trouve à l'état de suroxyde la plus grande partie du manganèse.

L'eau privée d'air sépare un silicate neutre hydraté, d'autant plus oxydable que le lavage a été plus prolongé et

retenant opiniâtrément quelques centièmes de chlorure; si l'air intervient, après huit jours de contact, la décomposition est complète : la silice est mise en liberté et le protoxyde transformé en suroxyde hydraté. La présence du chlorure de manganèse retarde beaucoup ces décompositions.

Les acides énergiques étendus de 50^{vol} d'eau dissolvent à froid le silicate chloruré, et l'on n'observe pas de dépôt de silice quand les cristaux ont été pulvérisés et bien agités au sein du liquide acide.

Les solutions aqueuses saturées d'acide carbonique ou sulfhydrique, après une semaine de contact et d'agitation, le décomposent à peu près complètement; elles dissolvent du carbonate ou du sulfure, de la silice, et laissent un résidu renfermant, à l'état insoluble dans les acides et soluble dans le carbonate sodique, la plus grande partie de la silice mélangée de carbonate ou de sulfure manganeux; celui-ci est de couleur orangée et peu altérable à l'air. Une solution contenant la même proportion de bicarbonate de soude que l'eau de Vichy agit comme la solution carbonique.

Dans les produits insolubles de ces divers traitements, il reste de $\frac{3}{1000}$ à $\frac{10}{1000}$ de chlore : ce résultat est dû sans doute à la préservation d'une petite quantité de silicate chloruré par la silice hydratée qui se produit autour de ses cristaux.

En résumé, l'action des agents naturels acides ou oxydants sur le chlorosilicate de manganèse, s'opérant au sein de l'eau, et celle-ci isolant peu à peu un silicate neutre hydraté sous une forme très divisée, doit être et est en effet de même espèce, mais beaucoup plus énergique que celle exercée par les mêmes agents sur le silicate neutre cristallisé.

Dans toutes ces réactions, la présence de silicates simples n'amène pas de perturbations importantes dans le ré-

sultat des observations, la rhodonite, parce qu'elle n'est pas attaquée, et la téphroïte parce qu'elle ne l'est que bien peu.

Le bromure de manganèse substitué au chlorure produit facilement des cristaux monoréfringents qui présentent sous le microscope le même aspect que la combinaison chlorée; ils sont solubles aussi dans les acides très étendus et renferment du brome, du manganèse et de la silice.

L'iodure de manganèse donne difficilement naissance à l'iodosilicate; on a obtenu en petite quantité des cristaux monoréfringents de cette substance en fondant de la téphroïte artificielle dans un mélange d'iodure de manganèse et de potassium qui supporte mieux l'action de la chaleur que l'iodure de manganèse pur.

Ces deux nouveaux sels doubles, le dernier surtout, sont plus aisément dédoublés par l'alcool que le chlorosilicate.

Conclusions. — Je me permettrai de soumettre ici aux savants minéralogistes quelques réflexions sur l'origine des minerais de manganèse silicifères altérés que l'on considère généralement comme produits par l'altération de la rhodonite.

L'action des agents naturels, sensible quoique très lente, sur le silicate rose à la pression ordinaire, l'aspect de certains échantillons de silicates altérés autorisent certainement cette supposition dans plusieurs cas; mais on ne peut douter que le silicate neutre ait existé et joué un rôle, peut-être plus important, dans la formation de ces minerais altérés, puisqu'il est aussi facile à produire que le bisilicate, quel qu'ait été le mode naturel de combinaison de la silice avec l'oxyde de manganèse. La rareté de la téphroïte s'expliquerait aisément par la propriété qu'elle possède d'être au moins dix fois plus altérable, à conditions égales, que la rhodonite.

L'action lente, sur les silicates de manganèse neutre ou

acide, des solutions d'acide carbonique, d'acide sulfhydrique et de bicarbonate de soude, jointe nécessairement à l'action dissolvante très notable de ces dernières sur les carbonates et les sulfures formés, ne me paraît pas de nature à expliquer d'une manière satisfaisante les dépôts relativement importants de ces composés que l'on trouve associés aux deux silicates dans certains gisements. Je crois de plus, c'est du moins l'opinion à laquelle m'a conduit un premier examen de certains minéraux altérés de manganèse, tels que la stratopéite et la néotokite, que la quantité et l'aspect aggloméré de la silice gélatineuse qu'ils renferment s'explique aussi difficilement dans cette hypothèse.

L'aspect de cette silice dans les deux minerais précédents et l'abondance du carbonate de manganèse dans d'autres seraient peut-être plus faciles à comprendre si l'on attribuait, comme source à la production de ces deux substances, un silicate plus altérable que la téphroïte, silicate qui serait alors un chlorosilicate de manganèse.

L'existence à un moment donné d'une semblable combinaison, aujourd'hui disparue, implique, il est vrai, la nécessité d'admettre qu'une partie au moins des silicates de manganèse naturels aurait dû son origine à l'action des chlorures sur la silice. Cette hypothèse, qu'il eût été difficile de justifier en l'absence de toute combinaison naturelle de silicate de manganèse et de chlorure du même métal, ne peut-elle être considérée comme admissible aujourd'hui, puisque j'ai montré [1] que la friedélite, découverte par M. Emile Bertrand et qui avait été considérée comme un silicate de manganèse hydraté, est un véritable chlorosilicate manganeux, analogue à la pyrosmalite et renfermant $\frac{6}{100}$ de chlorure de manganèse?

Cette hypothèse, fondée principalement sur des obser-

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, mars 1884.

vations de laboratoire, est-elle inconciliable avec la nature des produits que l'on trouve associés aux minerais de manganèse silicatés? Je me permets d'en appeler sur ce point à l'expérience des savants minéralogistes.

Les faits exposés dans ce travail me permettent seulement de dire, à l'appui de mon opinion, que le mode de production des silicates à l'aide du chlorure de manganèse impur se concilie avec la présence simultanée, dans le même gisement, de la rhodonite et de la téphroïte à bases de protoxyde de manganèse de fer, de calcium et de magnésie, de la hausmannite et de l'oxyde de fer magnétique; ces deux derniers corps exigeant seulement pour leur formation, celui-ci, la présence du chlorure de fer dans le sel de manganèse et tous deux l'apparition accidentelle de gaz oxydants.

SPESSARTINE OU GRENAT MANGANÉSIFÈRE.

L'argile, fondue avec le chlorure de manganèse dans les mêmes conditions que la silice, donne naissance à un silicate double d'aluminium et de manganèse cristallisé, que l'on trouve associé dans le chlorure en excès à des silicates de manganèse. Le silicate double isolé, comme il sera dit plus loin, paraît identique à la spessartine. Ses cristaux qui mesurent $\frac{5}{1000}$ à $\frac{30}{1000}$ de millimètre, affectent comme ceux de grenat naturel, la forme d'icositétraèdres; leur couleur, d'un jaune clair, leur insolubilité dans l'acide chlorhydrique, leur fusibilité en un émail brun au rouge vif, sont autant de propriétés qui leur sont communes avec la spessartine.

La densité de ce silicate double, déterminée à 11° sur 4^{gr} de substance pure, est égale à 4,05; celle des produits naturels varie entre 3,80 à 4,30. Sa dureté, comprise entre 6 et 7, est inférieure à celle du grenat manganésifère qui dépasse 7.

Sa composition chimique enfin est bien la même que celle de la spessartine, ainsi que le prouve la comparaison des chiffres suivants :

	Grenat artificiel.	Spessartine $3(SiO^2, 2MnO) + 3SiO^2, 2Al^2O^3$.
SiO^2	36,10	36,30
Al^2O^3	21,25	20,75
MnO	42,70	42,95
$CaO MgO$ ..	traces	
	100,05	100,00

Préparation. — Pour obtenir le grenat artificiel, on mélange intimement $1^{gr},500$ d'argile blanche, dite terre de pipe, finement pulvérisée, avec 20^{gr} à 25^{gr} de chlorure de manganèse à peu près pur et sec; on opère ensuite comme dans la préparation des silicates, mais en maintenant constamment le mélange au rouge-cerise clair, en agitant souvent et en ayant soin que le courant d'hydrogène soit très humide, et passe assez rapidement pendant une demi-heure, le tout afin d'éviter qu'il ne reste du bisilicate rose.

Le culot obtenu est concassé et désagrégé par l'eau bouillante, la partie insoluble est traitée par de l'acide chlorhydrique étendu de 30^{vol} à 50^{vol} d'eau froide à l'effet de dissoudre le silicate chloruré produit; si le dépôt contient des cristaux de silicate gris, il faut le soumettre, jusqu'à leur disparition complète, à l'action du même acide additionné seulement de 8 à 10 parties d'eau chaude. Il ne doit plus rester alors que des cristaux sans action sur la lumière polarisée, qui, lavés et séchés fortement, présentent une couleur jaunâtre.

Lorsque l'on fait usage de sel de manganèse renfermant plusieurs centièmes de chlorures alcalins et terreux, les mêmes réactions se produisent, mais plus lentement,

et l'on est exposé à trouver, insoluble dans les acides employés, du silicate rose que l'on ne peut pas séparer du grenat.

Une partie d'argile contenant 62 pour 100 de silice et 28 pour 100 d'alumine produit son poids au plus de spessartine; théoriquement elle devrait fournir un tiers en plus.

Analyse. — Le mode d'analyse suivi comprend : la décomposition du silicate double par dix fois son poids de carbonate de soude pur, le dosage de la silice après évaporation de la solution chlorhydrique, la séparation à froid de l'alumine au moyen du carbonate de baryte pur et la précipitation du manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque.

La pureté de la silice, de l'alumine et de l'oxyde rouge a été constatée par les moyens ordinaires.

Parmi les différents grenats, il n'en est qu'un, le grenat mélanite, $3(SiO^2 2CaO) + 3SiO^2 2Fe^2O^3$, qui ait été reproduit artificiellement. MM. Von Kobell, Studer et Mitscherlich, Fouqué et Michel Lévy, l'ont obtenu par la fusion de la mélanite elle-même ou de ses éléments.

PRODUITS OBTENUS AVEC LE PROTOCHLORURE DE FER.

OXYCHLORURE DE FER.

L'oxychlorure de fer se produit avec plus de facilité encore que celui de manganèse ; aussi, tandis qu'en fondant le chlorure de ce dernier métal dans une atmosphère d'hydrogène et d'acide chlorhydrique on obtient aisément un culot entièrement soluble dans l'eau, le résultat de la fusion du protochlorure de fer dans les mêmes conditions contient encore de l'oxychlorure.

Lorsque l'on soumet 15^{gr} à 20^{gr} de protochlorure de fer fondu à l'action de l'hydrogène humide pendant vingt minutes, la partie fixe contient déjà le cinquième de son poids

de protoxyde de fer à l'état d'oxychlorure. Ce dernier composé s'oxyde d'autant plus rapidement à l'air que le liquide aqueux ou alcoolique qui l'imprègne contient moins de protochlorure. Pour l'analyser il faut, une fois qu'il a été lavé complètement à l'alcool, le sécher rapidement entre des porcelaines dégourdies et le jeter de suite dans une solution froide d'acide azotique au $\frac{1}{50}$, de manière à éviter autant que possible la formation de sesquioxyde de fer insoluble dans cet acide étendu.

L'oxychlorure de fer se présente, au sein de l'alcool, sous forme d'amas d'aiguilles ou de lamelles grises biréfringentes, dont l'éclat, la transparence et l'action sur la lumière polarisée diminuent à mesure que l'action de l'alcool est plus prolongée.

La composition de ces cristaux se rapproche d'autant plus de celle qu'exige la formule $FeCl, FeO$, qu'ils sont moins altérés : après trois jours de contact avec l'alcool, ils renferment $3^{éq}$ de protoxyde et, après vingt-quatre heures, $1^{éq},5$. On ne peut guère abréger davantage le lavage si l'on veut dissoudre tout l'excès de protochlorure libre.

Le protochlorure de fer fondu dans l'appareil à hausmannite artificielle, c'est-à-dire dans un double creuset au sein d'un courant d'air humide, ne produit que du sesquioxyde de fer cristallisé, du rouge naissant au rouge sombre; mais, lorsque la température est assez élevée pour donner lieu à une abondante volatilisation de chlorure, l'entrée de l'air se trouve entravée et, si l'on a eu soin de ne pas décomposer tout le chlorure, on obtient, après l'action de l'eau et de l'acide chlorhydrique étendu, un résidu qui renferme au moins les $\frac{2}{3}$ de son poids d'oxyde magnétique sous forme d'octaèdres brillants; le reste est formé de sesquioxyde cristallisé.

FAYALITE.

Préparation. — La facilité avec laquelle se produit l'oxychlorure de fer fait pressentir, ce que confirme l'expérience, la transformation rapide de la silice en silicate ferreux au sein du protochlorure de fer fondu.

Il suffit, en effet, de chauffer au rouge-cerise, dans un creuset de platine traversé par un courant d'hydrogène pur chargé de vapeur d'eau, un mélange de protochlorure préalablement fondu (20^{gr}) et de silice ou de sable finement pulvérisé (1^{gr}), pour obtenir, après un quart d'heure de fusion et un refroidissement lent, un culot renfermant, avec l'excès de chlorure, un silicate de fer bien cristallisé, associé à de l'oxychlorure, de l'oxyde magnétique, du fer métallique et quelquefois de la silice non attaquée affectant la forme de grains arrondis.

Dans ces conditions, la vapeur d'eau décompose une partie du chlorure, avec dégagement d'acide chlorhydrique et production de protoxyde; celui-ci se dissout dans le sel fondu et sature rapidement la silice que l'on doit agiter à l'aide d'un fil de platine qui traverse le couvercle du creuset.

Le chlorure employé doit être pur, anhydre et exempt autant que possible de suroxyde; à cet effet, on sèche d'abord et l'on fond ensuite le protochlorure cristallisé destiné à l'expérience au sein d'un courant d'hydrogène sec ou humide.

Pour isoler les cristaux de silicate, on traite le culot, préalablement concassé, par l'eau bouillante, en évitant le contact de l'air; on jette ensuite la partie insoluble, après complète désagrégation, dans l'eau froide aiguisée de 5 pour 100 d'acide chlorhydrique qui dissout entièrement l'oxychlorure et le chlorosilicate, quand il s'en trouve, sans attaquer notablement le silicate cristallisé;

enfin, au moyen d'un petit barreau aimanté, on sépare l'oxyde magnétique et le fer, ordinairement en petites quantités.

Le résidu de ce traitement se présente, après sa dessiccation à l'air, sous forme de cristaux anhydres, transparents, bruns et brillants, qui atteignent souvent $0^{mm},5$ à 1^{mm} d'épaisseur.

Analyse. — La solubilité de ce silicate dans les acides faibles bouillants, sans action sur les impuretés qui peuvent lui être associées, a permis d'en effectuer aisément l'analyse. Les résultats obtenus sont les suivants :

	Silicate artificiel.	Fayalite pure SiO^2 2 FeO.
SiO^2	28,8	29,4
FeO	71,2	70,6
	100,0	100,0

Propriétés. — Ce produit de l'action de la silice sur le protochlorure de fer est donc un silicate neutre de même composition que l'espèce minérale connue sous le nom de *fayalite ;* il présente avec elle, sous d'autres rapports, la même ressemblance : la couleur brune de ses cristaux, leur éclat, la propriété qu'ils possèdent d'être faiblement attirés par l'aimant, celle de fondre au rouge vif en laissant un résidu noir fragile et magnétique, leur solubilité facile dans les acides, sont autant de propriétés communes aux deux silicates.

La forme des cristaux artificiels est celle des péridots, de même que pour la fayalite ; leur bissectrice aiguë présente le caractère négatif ([1]), signe caractéristique de la téphroïte ou péridot manganésifère (SiO^2, 2 MnO).

([1]) Cette observation n'a pas encore été possible, je crois, sur la fayalite naturelle.

La densité de la fayalite artificielle égale à 4,4 est plus forte que celle du produit naturel 4 à 4,2; mais celui-ci renferme de 1 à 15 centièmes de bases ou de substances étrangères; sa dureté est au contraire plus faible, 5 à 5,5 au lieu de 6 à 6,5.

Le silicate neutre artificiel n'est pas sensiblement attaqué à froid par les acides chlorhydrique et azotique étendus de 20^{vol} d'eau, au moins en l'espace d'une demi-heure; il est au contraire facilement dissous sans résidu par ce même mélange bouillant. Lorsque l'on emploie de l'acide chlorhydrique concentré, le silicate y laisse peu ou beaucoup de silice insoluble suivant que l'on a fait agir sur lui une proportion forte ou faible de cet acide.

Le même composé, pulvérisé, se dissout aisément, dans le protochlorure de fer fondu, à l'abri de l'air, et le mélange, après refroidissement, laisse insoluble dans l'eau acidulée des cristaux très nets de silicate neutre.

La fayalite artificielle, calcinée au contact de l'air, s'oxyde lentement dès le rouge-cerise; à une température plus élevée, la transformation en sesquioxyde du protoxyde que contient le silicate est à peu près complète après sept à huit heures.

SILICE PSEUDOMORPHIQUE [1].

Le produit du grillage prolongé de cristaux bien nets, traité par l'acide chlorhydrique, laisse insoluble toute la silice du silicate; celle-ci, séchée à l'air, renferme 4 à 6 centièmes d'eau et conserve la forme de la fayalite employée. Cette silice, déjà remarquable par sa forme régulière, l'est également par l'action qu'elle exerce sur la lumière polarisée, action qui est en apparence celle d'un corps biréfringent quand les cristaux ont été séchés et

---

[1] *Comptes rendus*, 19 mai 1884.

celle d'un corps monoréfringent quand ils sont au sein de l'eau.

L'examen de cette pseudomorphose a conduit M. Émile Bertrand à conclure que la silice sous cette forme, malgré ses apparences, n'est réellement ni cristallisée ni biréfringente; son action sur la lumière polarisée vient de ce qu'elle agit sur elle comme le feraient des prismes aigus de toute substance transparente, amorphe ou monoréfringente.

BISILICATE DE FER.

J'ai vainement essayé de produire un bisilicate de fer dans les conditions où celui de manganèse prend naissance, c'est-à-dire en forçant la proportion de silice ou en abrégeant la durée de l'expérience; la fusion même d'un seul équivalent de protochlorure, avec un équivalent de silice, n'a donné que du silicate neutre mélangé d'oxyde magnétique et de la silice qui s'était trouvée en excès par suite de la volatilisation partielle du chlorure.

SILICATE CHLORURÉ.

Le chlorure de fer ne paraît se combiner que difficilement avec le silicate neutre; deux fois seulement j'ai pu obtenir un chlorosilicate cristallisant dans le système cubique ainsi que celui de manganèse; l'oxychlorure qui l'accompagnait ne m'a pas permis de l'analyser.

KNÉBÉLITE ARTIFICIELLE.

Lorsque, au lieu d'employer le protochlorure de fer pur, on fait usage d'un mélange de ce sel avec le chlorure de manganèse, on obtient un silicate neutre dont les cristaux présentent toujours la forme des péridots, mais dont la composition se rapproche d'autant plus de celle de la knébélite ($\frac{32}{100}SiO^2$, $\frac{34}{100}FeO$, $\frac{34}{100}MnO$) que la proportion du dernier chlorure est plus forte.

Avec 1^{éq} ou 2^{éq} de sel de manganèse pour 1^{éq} de chlorure de fer, les produits cristallisés obtenus, bruns et transparents, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Équivalents égaux.	Oxygène.		2 Mn Cl.	Oxygène.	
SiO^2.....	29,1		15,5	29,0		15,5
FeO.....	51,2	11,4	15,8	46,9	10,5	15,9
MnO.....	19,6	4,4		23,1	5,4	
	99,9			99,0		

SPINELLE FERREUX.

En remplaçant la silice par de l'argile blanche, opérant rapidement la fusion du mélange, préalablement effectué, de l'argile (1^{gr}) avec le chlorure fondu (20^{gr}) et faisant agir pendant un quart d'heure au plus l'hydrogène humide, on détermine la décomposition du silicate d'alumine ; la silice donne naissance à de la fayalite bien cristallisée, et une partie au moins de l'alumine se combine au protoxyde de fer dissous. Le produit de cette dernière réaction affecte la forme de petits octaèdres réguliers, sans modifications, incolores, monoréfringents, insolubles dans les acides, ou celle de grains amorphes violets qui, par le grillage, prennent la couleur du sesquioxyde de fer.

Je n'ai pu déterminer dans ces aluminates le rapport exact de l'alumine au protoxyde à cause des suroxydes insolubles dans les acides qui les accompagnaient ; je me suis assuré seulement qu'ils ne renfermaient pas de silice et que l'alumine y était combinée à moins de 2^{éq} de protoxyde. Ces cristaux semblent donc formés par un spinelle ferreux.

On obtient les mêmes octaèdres réguliers associés à d'autres substances amorphes, en fondant de l'alumine hydratée avec le protochlorure de fer.

La présence des chlorures alcalins dans toutes les expériences où l'on fait agir la silice ou l'argile sur le chlorure ferreux pur ou impur retarde les réactions, mais n'en change pas la nature.

L'oxyde de fer magnétique accompagne souvent les silicates de fer et de manganèse dans leurs gisements ; j'ai cru devoir rechercher si les conditions dans lesquelles les chlorures donnent naissance à ces silicates étaient favorables à la production de ce suroxyde de fer. C'est dans ce but que l'on a effectué les expériences rapportées au sujet de l'oxychlorure, expériences qui prouvent nettement que la température du rouge-cerise, convenable à la production de l'oxyde magnétique, est justement celle qui favorise le mieux la formation des silicates de fer et ceux de manganèse.

Conclusions. — Le protochlorure de fer, fondu avec la silice, produit donc de la *fayalite* dans les conditions où celui de manganèse donne naissance à la *téphroïte ;* il ne paraît pas apte à produire le bisilicate correspondant à la rhodonite et se combine difficilement avec le silicate neutre.

Fondus avec l'argile, les deux mêmes chlorures transforment la silice en silicate, tandis que l'alumine produit avec l'un d'eux le grenat spessartine et avec l'autre un spinelle ferreux.

Enfin le mode de production artificiel de la fayalite, précédemment décrit, explique aisément l'association fréquente de ce silicate avec l'oxyde de fer magnétique.

PRODUITS OBTENUS AU MOYEN DU CHLORURE DE CALCIUM.

OXYCHLORURE DE CALCIUM.

Lorsque l'on opère la fusion du chlorure de calcium dans un courant d'air humide, le sel fondu se charge

d'oxychlorure d'autant plus rapidement que l'air est plus humide et surtout que la température est plus élevée; à partir du moment où l'on approche du composé $CaCl, CaO$, le dégagement acide paraît se ralentir sans cesser complètement et, après une calcination suffisamment prolongée, il ne reste plus que de la chaux anhydre, ainsi que l'a constaté M. Pelouze.

D'après la perte subie par le chlorure jusqu'à l'apparition de cristaux de chaux transparents et monoréfringents, visibles au sein de la masse désagrégée par l'alcool anhydre, l'oxychlorure formé doit avoir une composition représentée par la formule $CaCl, CaO$; mais on ne peut l'isoler à l'état de pureté, parce que l'eau et l'alcool le décomposent rapidement. Après deux jours de contact avec l'alcool concentré, le culot concassé laisse insolubles de fines aiguilles ou lames biréfringentes qui ne renferment que $\frac{1}{8}$ d'équivalent de chlorure de calcium pour $1^{éq}$ de chaux; cet oxychlorure est soluble dans l'eau sucrée.

La présence de la silice accélère la décomposition du chlorure, celle des chlorures alcalins, au contraire, la retarde considérablement.

SILICATES DE CHAUX.

Lorsqu'on fait agir la silice précipitée sur le chlorure de calcium, en présence de la vapeur d'eau, la nature des produits varie avec la durée de l'expérience, la proportion et l'état de pureté des substances employées : $1^{éq}$ de chlorure, produit du bisilicate de chaux, SiO^2CaO, en épuisant son action sur $1^{éq}$ de silice, et $2^{éq}$ donnent naissance au silicate neutre, $SiO^2, 2CaO$; en présence de $7^{éq}$ de chlorure, après une demi-heure, on obtient surtout des silicates chlorurés; si le sel calcaire est mélangé de $\frac{20}{100}$ de chlorure alcalin, on produit un bisilicate cristallisé identique à la wollastonite; enfin la présence de l'argile dans la silice ou

de la magnésie dans le chlorure provoquent, ainsi qu'il sera dit plus loin, la formation de grenat calcaire ou de pyroxène.

Dans toutes ces réactions, le sable pulvérisé, substitué à la silice, agit de même, mais plus lentement.

SILICATES SIMPLES.

Dans les deux premiers cas, si l'on prend soin d'éviter la fusion des mélanges et de continuer l'action au rouge orangé tant que varie leur poids, le chlorure est entièrement décomposé et la silice, transformée en silicate acide ou neutre, est devenue soluble dans les acides. Les deux produits obtenus ne retiennent plus que bien peu de chlorure et sont composés de grains biréfringents sans forme définie.

Le premier est insoluble dans les acides au $\frac{1}{20}$ et se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu de 2^{vol} d'eau chaude comme le bisilicate de chaux. Dans la seconde expérience, la perte de poids est celle qu'exige la formation du silicate neutre, et la dissolution facile du produit obtenu dans l'acide azotique ou même l'acide acétique au $\frac{1}{20}$ froid le distingue nettement du silicate acide et découle naturellement de sa composition.

Le silicate acide est facile à obtenir bien cristallisé, ainsi qu'il sera dit plus loin; quant au silicate neutre, je n'ai pu réussir à l'isoler sous forme de cristaux nets au moyen du chlorure de calcium.

SILICATES CHLORURÉS.

Lorsqu'on essaye de produire des silicates de chaux en opérant sur 1^{gr} de silice et 15^{gr} à 20^{gr} de chlorure, on n'obtient généralement pas de silicates simples ou seulement de petites quantités; la silice donne bien naissance aux

deux silicates, mais ceux-ci, en présence de l'excès du fondant, forment avec lui des chloro-silicates que l'on trouve cristallisés après avoir épuisé l'action de l'alcool absolu sur les culots concassés.

L'un d'eux, le silicate neutre chloruré

$$SiO^2, 2CaO + CaCl,$$

découvert par M. Le Châtelier [1], se présente sous la forme de plaques rectangulaires orthorhombiques, à double réfraction énergique, dans lesquels l'angle des axes optiques est de 25°; l'autre, dont l'existence n'a pas encore été signalée, affecte la forme de plaques hexagonales presque régulières, à peu près monoréfringentes à plat, et fortement biréfringentes lorsqu'on les regarde par leurs tranches. Ces cristaux sont à deux axes extrêmement rapprochés, dont la bissectrice aiguë, positive, est perpendiculaire à la face hexagonale.

Préparation. — Le mode de préparation des cristaux hexagonaux qui réussit le plus souvent consiste à fondre la silice ou un mélange de silicate acide et de silice avec 20 parties de chlorure de calcium au rouge-cerise, jusqu'à ce que le mélange, agité souvent, devienne presque limpide. Le culot concassé, traité à plusieurs reprises par l'alcool absolu jusqu'à dissolution complète du chlorure libre, laisse un mélange composé de la silice non transformée, de rares cristaux de bisilicate, de nombreuses plaques hexagonales très nettes et des amas de petites lames minces. Ce mélange, lorsqu'on le destine à l'analyse, doit être séché rapidement, d'abord entre des porcelaines dégourdies, puis dans le vide sec.

On a observé que, pour obtenir le chlorosilicate neutre de M. Le Châtelier, il fallait prolonger beaucoup plus

---

[1] *Comptes rendus*, décembre 1883.

longtemps l'action combinée de la chaleur et de la vapeur d'eau; ce fait seul indique déjà dans le silicate hexagonal un état de saturation de la silice moins complet que dans le premier.

Il ne m'a pas été possible de préparer un produit exclusivement composé de plaques hexagonales. Parmi les substances déposées de la solution alcoolique, la silice et le bisilicate étant insolubles dans l'acide azotique au $\frac{1}{20}$ froid et les deux autres composés cristallisés s'y dissolvant assez facilement, j'ai dû me contenter d'analyser le mélange des plaques hexagonales et des amas de lames minces, en déterminant dans la solution acide faible le chlore, la silice et la chaux par les moyens ordinaires.

Les résultats de l'analyse de deux préparations, abstraction faite de $\frac{2}{100}$ à $\frac{3}{100}$ d'eau absorbée pendant la dessiccation et du bisilicate qu'ils renfermaient, ont été les suivants :

	Premier échantillon.	Second échantillon.	SiO^2, $CaO+CaCl$.	SiO^2 $2CaO+CaCl$.
SiO^2 . . .	22,60	22,40	26,40	21,20
CaO . . .	34,50	30,70	24,70	39,60
Cl.	27,40	30,00	31,30	25,10
Ca.	15,50	16,90	17,60	14,10
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces résultats montrent nettement, ainsi que le faisait pressentir le mode de préparation, que les deux échantillons ont une composition qui tient à peu près le milieu entre celles des chlorosilicates acide et neutre.

On déduit encore des chiffres fournis par ces analyses les rapports suivants :

Dans la première. . . . . $(SiO^2)^2 : (CaO)^{3,3} : (Cl)^1$
Dans la seconde. . . . . $(SiO^2)^2 : (CaO)^3 : (Cl)^{1,1}$,

qui conduiraient à admettre l'existence d'un chlorosilicate

double si les amas de lamelles et les cristaux hexagonaux sont de même espèce ou, dans le cas contraire, celle d'un mélange, dans les deux échantillons, du chlorosilicate neutre et d'un chlorosilicate acide hexagonal.

Deux faits me semblent militer en faveur de la seconde supposition; les lamelles des amas ne m'ont pas paru hexagonales, et elles sont facilement solubles dans l'acide acétique au $\frac{1}{20}$, comme le chlorosilicate neutre, tandis que les cristaux hexagonaux ne sont dissous que très lentement par cet acide.

Je crois donc pouvoir admettre, mais non sans réserves, l'existence d'un chlorosilicate acide de chaux

$$SiO^2, CaO + CaCl.$$

Propriétés des chlorosilicates de chaux. — Les deux silicates chlorurés sont anhydres et absorbent rapidement l'humidité atmosphérique; ils sont dédoublés à la longue par l'eau et plus lentement encore quand celle-ci contient du chlorure de calcium. Tous deux fondent aisément au rouge vif et perdent peu à peu leur chlore à cette température en présence de la vapeur d'eau. L'eau saturée d'acide carbonique les décompose en moins de quarante-huit heures, laissant insolubles des quantités de carbonate calcaire et de silice hydratée variables avec les proportions du liquide acide employé. Enfin, on peut effectuer leur synthèse en fondant directement les deux silicates simples dans le chlorure de calcium; la formation du chlorosilicate acide exige seulement une température plus élevée.

WOLLASTONITE ARTIFICIELLE.

Lorsque l'on maintient fondu pendant une demi-heure, au rouge-cerise et au sein d'un courant d'air humide, un mélange de silice (1^{gr}), de chlorure de calcium (15^{gr}) et de sel marin (3^{gr}), on obtient comme résultat de l'opéra-

tion un mélange de chlorures en excès, de silicates chlorurés en petites quantités, des grains ronds de silice, forme affectée souvent par la tridymite, et surtout de longs prismes de bisilicate de chaux. Le culot concassé, traité par l'eau froide exempte d'acide carbonique, puis soumis à l'action de l'acide acétique étendu de 20 volumes d'eau, ne laisse plus insoluble qu'un mélange de silicate et de tridymite faciles à recueillir et à sécher.

Analyse. — Pour déterminer la composition des prismes, on traite le mélange pulvérisé par l'acide azotique au $\frac{1}{20}$ bouillant ; on décompose ainsi complètement le bisilicate, mais une partie de sa silice reste insoluble avec la tridymite : ce nouveau mélange est lavé et bouilli quelques instants avec une solution de carbonate de soude ; il ne reste plus que la tridymite et l'on peut doser les éléments du silicate qui se trouvent dans les liqueurs acide et alcaline.

Voici les résultats de l'analyse d'un silicate, déduction faite des 12,7 pour 100 de tridymite qu'il renfermait :

	Analyse.	Wollastonite pure SiO^2CaO.
SiO^2	52,1	51,7
CaO	47,9	48,3
	100,0	100,0

La composition du silicate artificiel correspond donc à celle de la wollastonite.

Propriétés. — Sa densité est égale à 2,88 ; celles des produits naturels varient entre 2,8 et 2,9. Sa dureté, 3,5, est plus faible que celle, 5, de la wollastonite.

L'eau dissout environ $\frac{1}{100000}$ de son poids des deux bisilicates naturel et artificiel et leurs poudres bleuissent franchement le papier bleu de tournesol humide. Ils sont

aussi peu fusibles l'un que l'autre. Tous deux se dissolvent dans le chlorure de calcium fondu, et l'on peut quelquefois obtenir, après refroidissement, de beaux cristaux propres aux observations optiques, à la condition d'opérer en présence d'un excès de silice, qui s'oppose à la production du silicate neutre.

Les observations en lumière polarisée ont été faites sur trois sortes de cristaux : ceux de bisilicate artificiel, des lamelles de wollastonite naturelle, enfin des cristaux résultant de la cristallisation dans le chlorure de calcium du bisilicate naturel finement pulvérisé et additionné de silice.

Il est résulté de cet examen [1] que tous ces cristaux présentent une forme allongée, des couleurs vives de polarisation, l'extinction longitudinale, la transversalité du plan des axes optiques par rapport à l'allongement, la grande obliquité de l'un des axes et le signe positif suivant leur allongement. La mesure directe de l'angle des axes optiques n'a pu être effectuée à cause du peu d'épaisseur des cristaux.

Les deux silicates naturel et artificiel ne sont pas notablement attaqués, après un quart d'heure de contact, par l'acide acétique au $\frac{1}{20}$ froid, et sont, au contraire, complètement décomposés, à l'ébullition, par l'acide chlorhydrique concentré ou étendu de 20 volumes d'eau; une partie de la silice reste à l'état pulvérulent et dans cet état est soluble dans la solution de carbonate de soude; la proportion de silice est d'autant plus forte que l'acide est plus concentré.

L'eau saturée d'acide carbonique agit lentement sur les

---

[1] Les observations, au point de vue optique, des silicates de chaux simples ou chlorurés ont été faites dans le laboratoire de M. Fouqué, au Collège de France, mais le résumé qui les renferme n'ayant pu, avant sa publication, être mis sous les yeux des savants qui ont bien voulu m'aider de leurs conseils, je le publie sous ma seule responsabilité.

deux silicates ; après quinze jours de contact, les $\frac{3}{4}$ des cristaux sont décomposés et dans la liqueur acide on trouve à l'état de dissolution des quantités de silice et de carbonate calcaire correspondant au volume de solution carbonique employé.

Remarque. — A propos de l'action des acides étendus sur le bisilicate de chaux, j'ai observé qu'il fallait bien distinguer leur action sur les cristaux intacts de celle qu'ils exercent sur les mêmes cristaux pulvérisés; même remarque a été faite sur les silicates neutres de fer et de manganèse. Sur ces divers composés réduits en poudre les acides étendus, même au $\frac{1}{100}$, exercent une action décomposante très notable, tandis que sur leurs cristaux entiers, fussent-ils petits, elle est à peu près nulle. Pareille observation a été faite, dans un autre ordre de faits, sur les cristaux de sulfite de manganèse. Ceux qui avaient été pulvérisés brunissaient au contact de l'air, bien avant que les cristaux bien formés changeassent de teinte, et, lorsque tous deux dans le même temps avaient été en partie altérés, la proportion de sulfite transformée en sulfate dans la partie pulvérisée était 80 fois plus forte que dans l'autre. Cette différence entre les quantités oxydées n'était évidemment pas en rapport avec l'augmentation des surfaces due à une pulvérisation sommaire.

Il y a là, ce me semble, de la part des forces qui président à la cristallisation, une influence digne de remarque, si toutefois cette observation n'a pas encore été faite.

GRENAT GROSSULAIRE.

Au sein d'un mélange de 15^{gr} de chlorure de calcium et de 1^{gr} d'argile blanche maintenu vingt à vingt-cinq minutes en fusion dans un courant d'air saturé de vapeur aqueuse, une partie de la silice de l'argile est transformée

en silicates chlorurés et, après l'action de l'eau chaude pure d'abord, et ensuite de l'eau froide aiguisée de $\frac{1}{100}$ d'acide chlorhydrique, on trouve le plus souvent, dans la partie insoluble, des petits cristaux très nets, transparents, incolores et monoréfringents.

Ces cristaux affectent la forme d'octaèdres modifiés ou d'icositétraèdres, comme le grenat grossulaire; ils sont, comme lui, inattaquables à l'acide acétique au $\frac{1}{20}$ et en partie dissous par les acides énergiques bouillants étendus ou concentrés. Ces dernières solutions acides du produit artificiel contiennent de la silice, de l'alumine et de la chaux, éléments constituants du grenat calcaire naturel. La présence continuelle de substances amorphes et de nature inconnue ne m'a pas encore permis de déterminer les rapports qui existent entre ces trois éléments.

PYROXÈNE.

Lorsque l'on fait usage de chlorure de calcium renfermant une petite quantité de sel magnésien et que l'on opère la fusion pendant plusieurs heures dans un creuset fermé, c'est-à-dire de manière que la vapeur d'eau pénètre difficilement, on trouve, mélangés aux produits silicatés ordinaires, des cristaux transparents et très nets qui, sous l'objectif du microscope, présentent l'apparence du pyroxène. Observés entre deux nicols croisés, ils offrent le même angle d'extinction, 39°, que le minéral; ils sont composés, comme certains pyroxènes, de silice, de chaux et de magnésie, et comme eux ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique.

La présence de grains de tridymite n'a pas permis d'analyser ces cristaux; leur identité avec le pyroxène paraît d'autant moins douteuse qu'ils ont été produits dans des circonstances à peu près identiques à celles qui ont permis

à M. Lechartier d'effectuer la production artificielle de divers pyroxènes [1].

Conclusions. — Il est donc facile, à l'aide du chlorure de calcium fondu, en présence de la vapeur d'eau, de reproduire, au moyen de la silice, la *wollastonite* [2], avec l'argile, le *grenat grossulaire*, et, lorsque le sel de calcium est magnésien, une variété de *pyroxène*. Je ferai observer que, dans certains gisements de bisilicate de chaux, celui de Amity (New-York) par exemple, ces trois espèces minérales se trouvent réunies.

Doit-on en conclure que le mode de préparation exposé dans ce travail est celui qui a été mis en œuvre dans la production de plusieurs bisilicates calcaires naturels?

L'affirmative, il faut le dire, exigerait à peu près absolument d'admettre, en même temps que la production de la wollastonite, celles de chlorosilicates de chaux, c'est-à-dire de composés dont on n'a pas encore signalé de représentants dans la nature.

La disparition de ces chlorosilicates antérieurement formés pourrait d'abord être facilement justifiée par l'action décomposante si rapide qu'exercent sur eux divers agents naturels, tels que l'eau, les gaz acides, etc.; il est ensuite permis de se demander si leur existence à un moment donné ne pourrait être invoquée avec plus de succès que d'autres causes, pour rendre compte des grands dépôts chimiques de calcaires à bancs de silex que l'on rencontre dans certaines régions.

Je me permets de soumettre ces réflexions au contrôle des savants géologues et minéralogistes, leurs observations, beaucoup mieux que des expériences de laboratoire,

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 41 (1868).

(2) La wollastonite a déjà été reproduite artificiellement par MM. Daubrée, Lechartier et Bourgeois.

étant de nature à décider si elles méritent ou non d'être examinées.

PRODUCTION ARTIFICIELLE DE LA BARYTINE, DE LA CÉLESTINE ET DE L'ANHYDRITE.

M. Manross, en 1852 (1), a reproduit ces espèces minérales, ainsi que l'anglésite (PbO, SO^3), en maintenant fondu pendant une heure dans un creuset fermé le sulfate de potasse avec les chlorures de baryum, de strontium, de calcium et de plomb. Cette manière de procéder n'était pas de nature à faire pressentir la solubilité de ces sulfates dans les chlorures métalliques. C'est en cherchant à produire simultanément la hausmannite et la barytine (2) que j'ai constaté la grande solubilité du sulfate de baryte dans le chlorure de manganèse. Cette observation inattendue m'a naturellement conduit à examiner l'action dissolvante de divers chlorures, bromures et iodures fondus sur les sulfates insolubles.

J'ai constaté d'abord que cette action était exercée par plusieurs sels haloïdes. Les chlorures de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium, de manganèse et de zinc, le bromure et l'iodure de potassium sont les seuls que j'aie expérimentés.

Ces chlorures dissolvent des quantités très différentes, mais quelquefois considérables de barytine, de célestine, d'anhydrite et de sulfate de plomb, et l'on a constaté que ces quantités dissoutes croissaient avec la température.

Cette action dissolvante des chlorures est souvent assez forte pour faire disparaître en quelques minutes au sein du fondant de gros fragments de sulfates; lorsque l'on fait usage des précipités chimiques, la dissolution est instantanée.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXII, p. 348.

(2) *Bulletin de la Société de Minéralogie.*

Voici un Tableau qui indique assez exactement les poids de sulfates que 100 parties de divers sels haloïdes peuvent tenir en dissolution au rouge-cerise et au rouge orangé.

Dissolvants.	Rouge-cerise.	Rouge orangé.	Sulfates dissous.
KCl.....	35	95	BaO, SO^3
KCl.....	»	60	StO, SO^3
KBr.....	»	27	StO, SO^3
KI.....	»	3	StO, SO^3
NaCl....	100	160	BaO, SO^3
NaCl....	60	140	StO, SO^3
NaCl....	100	150	CaO, SO^3
NaCl....	200 (minimum).	»	PbO, SO^8
BaCl....	35	65	BaO, SO^3
BaCl....	35	100 (minimum).	CaO, SO^3
StCl.....	40	80	StO, SO^3
CaCl (1)..	40	80	CaO, SO^3
MnCl....	40	100	BaO, SO^3
MnCl....	»	87	StO, SO^3
MnCl....	»	77	CaO, SO^3
ZnCl.....	1	»	BaO, SO^3
ZnCl.....	0,5	»	StO, SO^3

Pour obtenir les chiffres contenus dans ce Tableau, on ajoutait à un poids donné de chlorure fondu des quantités pesées de sulfates pulvérisés ou précipités et, lorsqu'on

(1) On a omis avec intention de mentionner dans ce Tableau la solubilité du sulfate de baryte dans le chlorure de calcium. On sait en effet que ce mélange fondu dépose de l'anhydrite sans mélange de barytine en se refroidissant. J'ai constaté que le double échange est total, si bien que la quantité de sulfate dissoute (211 pour 100) est exactement celle qu'exige l'équation suivante :

$$CaCl + BaO, SO^3 = BaCl + CaO, SO^3.$$

La fusion du sulfate de chaux dans le chlorure de baryum donne aussi de l'anhydrite, mais, après le lavage, on trouve une grande partie de celle-ci transformée en sulfate barytique précipité par le chlorure de baryum dissous.

approchait de la saturation, des fragments de sulfates naturels purs. Après le lavage des culots concassés, il était facile de distinguer les morceaux restés insolubles dont le poids, déduit de la totalité du sulfate employé, permettait de calculer à peu près sa solubilité dans le chlorure.

Les cristaux obtenus ainsi avec les sulfates de baryte, de strontiane et de chaux amorphes sont identiques, ainsi qu'il sera prouvé plus loin, à la barytine, la célestine et l'anhydrite.

Préparation. — Lorsque le chlorure employé comme dissolvant est fusible à une température peu élevée, comme le chlorure de manganèse, on obtient de beaux cristaux après un refroidissement gradué de ce sel saturé au rouge orangé. Avec les chlorures moins fusibles, ce moyen ne donne que des aiguilles fines et quelques prismes plus gros, isolés et nets. Pour obtenir, dans ce cas, de belles cristallisations, on doit faire dissoudre au chlorure, à la température du rouge vif, plus de sulfate qu'il n'en peut retenir au rouge-cerise, amener le mélange à cette dernière température en un court espace de temps et continuer ensuite à refroidir lentement jusqu'à solidification complète.

Les culots obtenus, traités par l'eau pure ou saturée des sulfates qui ne sont pas insolubles dans l'eau, laissent des résidus entièrement cristallisés, dont le tiers environ se compose de fines aiguilles faciles à séparer par décantation des gros cristaux. Ceux-ci sont anhydres et commencent à être mesurables dès que l'on opère sur 20^{gr} de chlorure.

Le sulfate de chaux recueilli a toujours été incolore; les deux autres ont été obtenus aussi souvent incolores que bleuâtres, bleus ou rosés.

La cristallisation des sulfates alcalino-terreux au sein de leurs chlorures respectifs fondus semble prouver que

les cristaux préparés à l'aide des autres chlorures se sont formés à la suite d'une simple dissolution.

L'expérience m'a prouvé qu'il se produisait un double échange partiel en deux circonstances : entre le chlorure de manganèse et les sulfates alcalino-terreux, entre les chlorures alcalins et le sulfate de plomb; c'est-à-dire lorsque l'un des produits du double échange, le sulfate de manganèse dans la première expérience, le chlorure de plomb dans la seconde, sont décomposés ou volatilisés par l'action de la température atteinte pendant la fusion.

La force de dissolution agit seule dans les autres mélanges; on n'observe, en effet, dans les eaux de lavage ou dans les cristaux obtenus à l'aide des fondants alcalins, rien qui indique la production de sulfates solubles.

L'absence de chlorures dans les produits insolubles cristallisés et la netteté de leurs arêtes après un lavage complet prouvent qu'il ne s'est pas formé de combinaison au sein des mélanges fondus, entre les dissolvants et les sulfates employés.

Ces dernières observations rendaient inutile l'analyse des produits cristallisés; cependant, à titre de confirmation, j'ai dosé l'acide sulfurique dans l'anhydrite artificielle et trouvé, à $\frac{3}{1000}$ près, le chiffre exigé par la théorie :

Propriétés :

	Densité.	Dureté.	
$BaOSO^3$ cristallisé...	4,44 à 4,50	3 à 3,5	2,5 à 3 (1)
Barytine naturelle...	4,48 à 4,72	3 à 3,5	
$StOSO^3$ cristallisé...	3,9	3 à 3,5	2,5 à 3 (1)
Célestine naturelle...	3,9 à 4	3 à 3,5	
$CaOSO^3$ cristallisé...	2,98	3 à 3,5	2,5 à 3 (1)
Anhydrite naturelle..	2,85 à 2,96	3 à 3,5	
$PbOSO^3$ cristallisé...	6,16	2,5 à 3	
Anglésite naturelle...	6,26 à 6,63	3	

(1) Rarement.

Le sulfate de baryte ne présente que les faces a^2, e^1, et ses cristaux sont allongés suivant l'arête qui sépare les premières de ces faces. Les angles a^2 sur a^2, e^1 sur e^1 sont les mêmes que dans la barytine; le plan des axes est parallèle à g^1 et les bissectrices sont situées comme dans le sulfate naturel; l'écartement des axes est le même et la bissectrice aiguë, positive et parallèle à la petite diagonale de la base comme dans la barytine.

Le sulfate de strontiane affecte la même forme que celui de baryte et, sauf l'écartement des axes optiques qui n'a pu être mesuré, les angles, la position du plan des axes, l'orientation des bissectrices, leur signe, tout est conforme à ce qui a lieu dans la célestine.

Quant au sulfate de chaux cristallisé, son identité avec l'anhydrite est également complète. Même forme : lamelles rectangulaires appartenant au système orthorhombique et présentant trois clivages perpendiculaires; même bissectrice aiguë positive, perpendiculaire à l'un des clivages; enfin, même écartement des axes optiques.

Conclusions. — Cette analogie frappante entre les sulfates cristallisés, obtenus à l'aide des chlorures fondus, et les sulfates naturels, surtout lorsque l'on considère l'abondance dans la nature des chlorures fusibles et des sulfates insolubles, permet de conclure que la barytine, la célestine et l'anhydrite ont *pu* être déposées de la solution de leurs sulfates amorphes dans divers chlorures fondus.

Le chimiste ne peut aller plus avant; il doit laisser aux géologues et aux minéralogistes le soin de décider, d'après les faits observés dans les divers gisements, si le procédé de reproduction indiqué dans ce travail est admissible dans certains cas, ou s'il doit être absolument rejeté.

M. Dieulafait, qui s'est particulièrement occupé du mode de formation de la barytine, de la célestine et de l'anhy-

drite, a bien voulu soumettre la conclusion de ce travail à une critique aussi bienveillante qu'éclairée.

A la suite d'une publication faite à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 51), après avoir fait observer que parmi les espèces minérales associées dans bien des gisements aux trois sulfates alcalino-terreux anhydres, plusieurs, tels que certains sulfures, le gypse et le soufre, ne peuvent avoir pris naissance à la température de fusion des chlorures, conclut son travail en ces termes :

Les expériences de M. Gorgeu ne peuvent en aucune façon être invoquées pour expliquer la formation de la barytine, de la célestine et de l'anhydrite existant dans *les filons et dans les terrains salifères;* mais il s'en faut de beaucoup que je considère les procédés de M. Gorgeu comme devant être rejetés; quand la question chimique des volcans sera attaquée comme elle doit l'être, les expériences de M. Gorgeu prendront une importance dont il n'est pas même possible à l'heure actuelle de prévoir toute la portée.

SUR UN QUATRIÈME MONOBROMOPHÉNOL (1);

PAR M. FITTICA.

Traduction par M. CHARLES BAYE.

MONOBROMOPHÉNOLS ISOMÈRES.

Hübner et Brenken (2) sont les premiers chimistes qui, soit au moyen du phénol en solution dans l'acide acétique et du brome, soit au moyen de l'acide β-bromosalicylique,

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouvelle série, t. XXVIII; 1883.
(2) *Jahresbericht der Chemie*, 1873, p. 400 et suivantes.

aient préparé un monobromophénol cristallisé. Ils ont trouvé que le point de fusion était situé entre 63° et 64°, le point d'ébullition entre 235° et 236°. Fittig et Mayer (1) ont attribué à ce produit le point d'ébullition 238°. Ils ont reconnu que ce monobromophénol est identique avec un corps qu'ils ont obtenu au moyen de la *p*-bromonitrobenzine, ce qui, au point de vue de l'hypothèse de la benzine, donnait à ce bromophénol le caractère d'un paradérivé, d'autant plus que, par fusion avec de l'hydrate de potasse, il se transformait en résorcine (corps considéré alors comme de la paradioxybenzine). Körner (2) a préparé, au moyen de la nitracétanilide ordinaire, le même parabromophénol ; il lui a attribué le point de fusion 66°,4. Fittig et Mayer (3) cependant ont maintenu celui qu'ils avaient précédemment trouvé (64°). De plus, ils ont décrit l'orthobromophénol et le métabromophénol isomères : le premier, comme un corps bouillant entre 194° et 195°, qui ne se solidifie pas par le refroidissement, le second, comme un corps fondant entre 32° et 33°, bouillant entre 236° et 336°,5. Körner (4) a obtenu, au moyen du *p*-bromophénol, un monobromodinitrophénol fondant à 75°,6 ; au moyen de l'*o*-bromophénol un monobromodinitrophénol fondant à 118°,2 (corps déjà décrit autrefois par Laurent) ; au moyen du *m*-bromophénol un monobromodinitrophénol fondant à 91°,5, ainsi que d'autres produits. En même temps, Körner (5) préparait, au moyen du *p*-bromophénol, un monobromomononitrophénol fondant à 88° (6).

Ce qui est très intéressant et ce qui est important pour

---

(1) *Jahresbericht für praktische Chemie*, 1874, p. 461.
(2) *Ibid.*, 1875, p. 336.
(3) *Ibid.*, 1875, p. 417.
(4) *Ibid.*, p. 416 et 417.
(5) *Ibid.*. 1875, p. 336.
(6) *Ibid.*, 1867, p. 618.

expliquer mes propres expériences, c'est ce fait que, selon Fittig et Mayer [1], les trois bromophénols déjà mentionnés donnent surtout de la résorcine (*m*-dioxyphénol) (avec un peu de pyrocatéchine) par fusion avec l'hydrate de potassium. On verra que le nouvel isomère préparé par moi ne fait pas exception et ne se comporte pas autrement.

Pour préparer un quatrième monobromophénol, j'ai essayé au début un nouveau procédé analogue à la préparation des nouveaux nitrodérivés de l'acide benzoïque et du phénol, que j'ai découverts autrefois [2].

J'ai constaté qu'il se produisait une réaction de ce genre, mais très lente et sans aucune importance pratique. La réaction a mieux réussi, lorsque j'ai préparé synthétiquement le bromure d'éthyle au milieu du mélange, c'est-à-dire en ajoutant du brome à la solution alcoolique du phénol, additionnée de la quantité convenable de phosphore. Enfin un accident m'apprit que l'addition de phosphore n'était pas seulement superflue, mais que de plus elle était nuisible.

Voici donc les détails du procédé par lequel j'ai préparé au début le quatrième monobromophénol, procédé que j'ai simplifié plus tard par l'omission du phénol.

Quatrième monobromophénol.

Pour le préparer, dissoudre 10^{gr} de phénol dans 10^{gr} d'alcool absolu; ajouter ensuite 3^{gr} de phosphore amorphe, refroidir au moyen de l'eau froide, puis verser 17^{gr} de brome par un tube capillaire élargi en entonnoir. Si l'on n'emploie pas le tube capillaire, la réaction est très violente, même lorsqu'on verse le brome goutte à goutte, et

---

(1) *Jahresbericht für praktische Chemie*, 1875, p. 416 et suivantes.

(2) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XVII, p. 184; t. XXIV, p. 1.

elle est accompagnée d'une notable élévation de température, qui est contraire à la formation de la nouvelle combinaison.

Il faut donc faire en sorte que la température de la réaction ne dépasse pas 20°. Je dois cependant faire observer que je n'ai jamais remarqué, même à une température un peu plus élevée, la formation d'aucun bromophénol isomère connu. Après avoir longtemps opéré par cette méthode, j'oubliai une fois d'ajouter le phosphore : à ma grande surprise le rendement en bromophénol ne fut pas diminué, mais augmenté. C'est pourquoi, dans la suite, j'ai modifié le procédé précédent, en supprimant toute addition de phosphore et en n'opérant chaque fois que sur les petites quantités de substance que j'ai indiquées ou sur le double de ces quantités. Lorsque l'opération est terminée, on verse comme d'ordinaire le produit brut dans de l'eau; il se sépare une huile, on la lave d'abord avec cette eau, puis avec du carbonate de soude étendu, enfin on la lave de nouveau avec de l'eau, on dessèche et l'on rectifie.

Voici les observations que j'ai faites au sujet des liquides distillés, en opérant comme je viens de le dire.

Jusqu'à 195° il y avait très peu de distillation. La partie passant entre 195° et 200°, comme la partie passant entre 205° et 210°, se solidifiait complètement dans un mélange réfrigérant de glace et de sel de cuisine. Ces fractions cependant n'étaient que des mélanges. Il en était de même de celles comprises entre 200° et 205°, entre 205° et 225°, entre 225° et 235° : les premières ne se solidifiant que partiellement, les dernières ne se solidifient point. Les fractions comprises entre 235° et 240° ne se solidifiaient pas non plus dans le mélange réfrigérant. Au delà de 240°, il ne distillait plus rien; mais en distillant avec de la vapeur d'eau ce qui restait dans le matras, j'obtenais encore une huile jaunâtre, épaisse, qui cristallisait peu à peu à basse température et qui était du dibromophénol presque pur.

En me servant des fractions distillées de 235° à 238° et de 238° à 240°, qui se comportaient exactement de la même manière en présence de l'acide acétique, j'ai réussi à séparer par petites parties, au moyen de rectifications opérées avec soin à plusieurs reprises, le *quatrième monobromophénol* bouillant entre 236° et 238°. Ce dernier, à l'état pur, ne peut distiller sans se décomposer et ne peut être rectifié en grandes quantités. J'essayai une fois de fractionner environ 200^{gr} de produit brut bouillant entre 225° et 240°; toute la matière se décomposa en dégageant de grandes quantités d'acide bromhydrique et en déposant beaucoup de charbon. Quant au produit distillé par petites portions entre 236° et 238°, il donna les résultats suivants :

I. 1^{gr},2989 fournirent 0^{gr},32165 de AgBr, ce qui correspond à 45,79 pour 100 de Br.

II. 0^{gr},3144 fournirent 0^{gr},4738 de CO^2, ce qui correspond à 41,10 pour 100 de C, et 0^{gr},0966 de H^2O, ce qui correspond à 3,41 pour 100 de H.

III. 0^{gr},3225 fournirent 0^{gr},5016 de CO^2, contenant 41,14 pour 100 de C, et 0^{gr},0946 de H^2O contenant 3,16 pour 100 de H.

(Pour $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ Br \end{cases}$, le calcul donne C = 41,62 pour 100, H = 2,89 pour 100 et Br = 46,24 pour 100.)

Le corps obtenu est donc véritablement un monobromophénol. Je dois faire remarquer que sa combustion ne se produit que difficilement et que par suite il est impraticable de se servir d'un petit tube étiré en pointe. Il vaut mieux mélanger soigneusement la substance liquide avec du chromate de plomb et la brûler ensuite avec de l'oxygène. D'après ce qui précède, le point d'ébullition du nouveau bromophénol est le même que celui du *p*-bromophénol; mais le nouveau se distingue physiquement de

l'autre en ne se solidifiant pas à une température de 10° à 12°, tandis que le *p*-bromophénol est un corps solide, fondant à 64°. Il n'est pas du reste nouveau que des corps chimiquement différents aient même point d'ébullition. C'est ce qui a lieu par exemple pour les essences de moutarde chlorophénylée ([1]); les dinitrotoluidines fournissent également un exemple de deux isomères ayant des points d'ébullition égaux ([2]). Les points d'ébullition du métabromophénol et du parabromophénol (*voir* plus haut) ne diffèrent du reste que de 2° (236° et 238°), ce qui est insignifiant.

Néanmoins, en présence de l'acide nitrique, le quatrième monobromophénol se comporte tout autrement que le *p*-bromophénol (le plus intéressant des autres bromophénols, à mon point de vue); il se comporte tout autrement aussi que les autres isomères.

Combinaisons du quatrième bromophénol.

J'ai déjà dit brièvement, plus haut, que Körner ([3]) a obtenu, au moyen du *p*-bromophénol, un monobromonitrophénol identique avec le corps que Brunck ([4]) avait préparé, en faisant réagir le brome sur le nitrophénol. Ce corps fondait à 88°. Körner ([5]) a obtenu, en outre, en employant plus d'acide nitrique, un monobromodinitrophénol fondant à 75°,6. Au moyen du parabromophénol découvert par Hübner et Brenken ([6]), Armstrong et Prevost ([7]) ont obtenu, comme produit principal, un monobromodinitrophénol qui fondait à 78° et qui, par con-

---

([1]) *Jahresbericht der Chemie für* 1879, p. 349; 1880, p. 627.
([2]) *Ibid.*, 1880, p. 543.
([3]) *Ibid.*, 1875, p. 336.
([4]) *Ibid.*, 1867, p. 618.
([5]) *Ibid.*, 1875, p. 336.
([6]) *Ibid.*, 1873, p. 409 et suivantes.
([7]) *Ibid.*, 1874, p. 461 et suivantes.

séquent, peut être considéré comme identique (1) avec celui préparé par Körner.

Ce dernier chimiste (2) a préparé en outre, au moyen du *m*-bromophénol, un monobromodinitrophénol isomère, fondant à 91°,5, qu'il a obtenu aussi en faisant réagir la lessive de potasse sur un dibromodinitrobenzol (3).

L'*o*-bromophénol fournit, d'après Körner (4), comme unique produit de la réaction avec l'acide nitrique, le bromodinitrophénol que Laurent avait précédemment obtenu en faisant réagir du brome sur un dinitrophénol et pour lequel Körner indique le point d'ébullition 118°,2. Le même corps a été apparemment préparé par d'autres chimistes et décrit par eux comme ayant pour point d'ébullition 117° (5), 115° (6) et 116° (7).

Il ne se produit aucun des nitrodérivés précédents quand on opère la nitrilation du nouveau bromophénol d'après la méthode employée par Körner, c'est-à-dire quand on le nitrile en solution acétique. Si l'on dissout 1 partie de bromophénol dans environ 3 parties d'acide acétique et que l'on fasse couler cette solution goutte à goutte sur de l'acide nitrique de densité 1,4, en refroidissant, on obtient une masse oléagineuse. Cette masse, placée en un lieu frais, se solidifie peu à peu. C'est une combinaison moléculaire. Pour la purifier, il suffit de la faire cristalliser une seule fois dans l'alcool; mais, quand on la traite longtemps par ce dissolvant, surtout à l'ébullition, elle se décompose en produits qui diffèrent selon le mode de traitement. Je n'ai pas étudié ces produits de décomposition. Cette combinai-

---

(1) D'après une autre communication (*Jahresbericht der Chemie für* 1875, p. 339), ces deux corps ont le même point de fusion, 85°,6.

(2) *Ibid.*, 1875, p. 335.

(3) *Ibid.*, 1875, p. 340.

(4) *Ibid.*, 1875, p. 335.

(5) *Ibid.*, 1874, p. 462 et 467.

(6) *Ibid.*, 1873, p. 411.

(7) *Ibid.*, 1875, p. 427.

son, quand on la fait cristalliser avec précaution, une seule fois, dans l'alcool chaud non bouillant, fond entre 60° et 65°. Ce produit a donné, par la combustion, les nombres suivants :

$0^{gr},3516$ a produit $0^{gr},3782$ de CO^2, ce qui donne 29,34 pour 100 de C, et $0^{gr},0602$ de H^2O, ce qui donne 1,90 pour 100 de H.

Un corps ayant la formule

$$C^6H^3Br(NO^2)OH,\ C^6H^2Br(NO^2)^2OH$$

devrait donner 29,93 pour 100 de C et 1,45 pour 100 de H. Le produit ci-dessus serait donc une combinaison moléculaire de monobromonitrophénol et de monobromodinitrophénol.

Quoique les nombres trouvés pour le carbone soient un peu faibles et que je n'aie opéré qu'une analyse, je dois maintenir l'existence de cette combinaison, car il est très difficile, comme je l'ai déjà signalé, de la préparer à l'état de pureté. Cependant j'ai réussi à préparer, par deux procédés différents, au moyen de cette combinaison, un monobromodinitrophénol bien caractérisé isomère avec les corps mentionnés plus haut.

Si, en effet, on réunit à chaud du monobromonitrodinitrophénol et de l'acide nitrique jaune, de densité 1,5, la combinaison se nitrile davantage et elle se dédouble en deux molécules de monobromodinitrophénol. Il est facile de séparer ce dernier du produit brut au moyen de l'eau et de le faire cristalliser dans l'alcool. Ses cristaux sont des prismes jaunes, durs, fondant entre 108° et 110°, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool. D'autre part, et plus simplement, on obtient le même corps en faisant bouillir quelque temps la combinaison moléculaire avec de l'eau de baryte, en filtrant à chaud et en décomposant par l'acide chlorhydrique le résidu resté sur le

filtre. La combinaison cristallisée dans l'alcool avait le même point de fusion compris entre 108° et 109°, le même aspect, et se comportait de la même manière.

I. $0^{gr},1976$ ont donné $0^{gr},2000$ de CO^2, ce qui accuse 27,60 pour 100 de C, et $0^{gr},0309$ de H^2O, ce qui accuse 1,73 pour 100 de H.

II. $0^{gr},2774$ ont donné $0^{gr},20025$ de AgBr, ce qui indique 30,71 pour 100 de Br.

Pour $C^6H^2Br(NO^2)^2OH$ le calcul donne

	Pour 100.
C.....	27,37
H.....	1,14
Br.....	30,42

J'ai aussi obtenu la même substance (point de fusion entre 109° et 110°) en dissolvant, dans une *petite* quantité d'acide acétique glacial, du bromure de phénol bouillant entre 238° et 240°, et en traitant ensuite par un grand excès d'acide nitrique jaune, de densité 1,5; mais je n'ai pas analysé ce produit.

On pourrait croire que, quand l'hydrate de baryte dédouble la combinaison moléculaire mentionnée plus haut et en sépare du monobromodinitrophénol, il se forme en même temps un monobromomononitrophénol et que ce second produit de la réaction se trouve dans la lessive mère séparée du dinitroproduit. Cette hypothèse est erronée. La lessive mère contient une nouvelle combinaison moléculaire, et cette combinaison, plus stable que celle précédemment décrite, a pour point de fusion 68° à 70°. Elle se compose de deux molécules de monobromodinitrophénol; elle possède donc la composition

$$2C^6H^3Br(NO^2)OH,\ C^6H^2Br(NO^2)^2OH.$$

On peut l'obtenir pure en précipitant par l'acide chlorhydrique la lessive mère déjà mentionnée et en faisant cris-

talliser plusieurs fois dans l'alcool convenablement étendu la masse jaune amorphe, généralement un peu gluante, qui se dépose au bout de quelques heures. On peut arriver à la faire cristalliser sans modifier son point de fusion.

La combinaison apparaît alors sous forme de petites aiguilles jaunes, groupées en étoiles. Ces petites aiguilles ont le point de fusion indiqué. Elles teignent en jaune intense la peau, le papier, etc. L'analyse a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},2878$ a donné $0^{gr},322$ de CO^2, soit 30,51 de charbon pour 100, et $0^{gr},057$ de H^2O, soit 2,20 de H pour 100.

II. $0^{gr},1948$ a donné $0^{gr},2186$ de CO^2, soit 30,61 pour 100 de C, et $0^{gr},0392$ de H^2O, soit 2,23 de H pour 100.

III. $0^{gr},1941$ a donné $0^{gr},1548$ de AgBr, soit 33,94 de Br pour 100.

Pour $2C^6H^3Br(NO^2)OH$, $C^6H^2Br(NO^2)^2OH$, le calcul donne

	Pour 100.
C	30,90
H	1,57
Br	34,33

Le dosage de l'hydrogène a donné, dans les deux cas, des résultats un peu trop élevés. Cela provient, comme on l'a reconnu plus tard, de ce que les spirales de cuivre employées retenaient un tant soit peu d'hydrogène.

Il me faut mentionner encore deux autres nitrocombinaisons que j'ai préparées : il est vrai que l'une d'elles n'a été obtenue qu'une seule fois, mais la seconde l'a été à plusieurs reprises. La première a donné, au dosage du brome, des nombres s'appliquant parfaitement à un monobromomononitrophénol ; néanmoins je suis disposé à croire qu'elle constitue une combinaison moléculaire. Je l'ai obtenue une seule fois, en traitant le quatrième bromophénol dissous dans son volume d'acide acétique gla-

cial, par un mélange formé de volumes égaux d'acide de densité 1,4 et d'acide de densité 1,2. Elle a fondu pendant que la température passait de 50° à 55°, et j'ai constaté que, par des cristallisations répétées, elle changeait de point de fusion. La substance fondant entre 50° et 55° a donné à l'analyse les nombres suivants :

$0^{gr},3328$ ont fourni $0^{gr},2680$ de AgBr, soit 37,27 de Br pour 100.

Pour $C^6H^3Br(NO^2)OH$ le calcul a donné :

	Pour 100.
Br.....	36,70

Cependant la variabilité du point de fusion m'a fait douter que ce produit fût une combinaison atomique simple. C'est pourquoi je n'ai pas essayé de recommencer la préparation.

La seconde des nitrocombinaisons mentionnées plus haut est exempte de brome. Elle se produit quand on fait égoutter directement par un tube capillaire le quatrième bromophénol, non dilué, dans de l'acide nitrique jaune de densité 1,5. La réaction est violente.

Après avoir purifié à la manière ordinaire, on obtient une substance fondant constamment à 118°, qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunes teignant la peau et le papier en jaune foncé. Chauffée au delà de son point de fusion, elle fait explosion : une fois, pendant l'analyse, le tube de verre a été brisé par la violence de la décomposition. Les nombres trouvés par l'analyse (pour C, H et N) montrent que cette combinaison est très compliquée : elle contient vraisemblablement 12 atomes de carbone, mais elle ne peut être considérée comme une combinaison moléculaire ou un simple dérivé du bromophénol. Aussi ai-je renoncé à l'étudier.

Je dois annoncer enfin que le quatrième bromophénol,

comme les trois isomères connus (*voir* plus haut), donne, quand on le fond attentivement avec de l'hydrate de potassium, un mélange formé de résorcine principalement et d'un peu de pyrocatéchine. Il est vrai que, en présence du perchlorure de fer, le produit brut n'a présenté qu'une coloration verte, mais la plus grande partie bouillait vers 270° (point d'ébullition de la résorcine). Avec le perchlorure de fer elle a donné la coloration violette que l'on connaît.

Après s'être solidifiée et avoir été pressée, elle a fondu entre 76° et 78°. La résorcine fond à 104°, et elle a donné à l'analyse des nombres suffisants pour la faire considérer comme un dioxybenzol.

Cependant le point d'ébullition et la manière dont ce corps se comporte en présence du perchlorure de fer ne me permettent pas de croire que j'aie eu entre les mains un dioxybenzol isomère.

Les faits que je viens d'exposer mettent donc hors de doute, on ne peut plus nettement, l'existence d'un nouveau monobromophénol, laquelle est absolument incompatible avec l'hypothèse de la benzine.

Il faut remarquer, en outre, que la tendance de ce dérivé à former des *combinaisons moléculaires* en proportions définies est aussi accusée que pour les nouveaux acides nitrobenzoïques (1) et pour le quatrième nitrophénol (2). Cette tendance paraît donc être une propriété générale de ces combinaisons, dont la *constitution non symétrique* est expliquée par mon hypothèse : l'hydrogène de la benzine fonctionnant inégalement (3). Je n'ai rien observé jusqu'à

(1) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XVII, p. 219.
(2) *Ibid.*, 2e série, t. XXIV, p. 5.
(3) *Ibid.*, 2e série, t. XIIV, p. 428.

présent, du reste, qui puisse faire croire que mon nouveau bromophénol se transforme directement en l'un des bromophénols connus, mais il est probable que l'on pourra opérer une de ces transformations. En tout cas, il faut faire remarquer que le quatrième bromophénol se distingue des isomères en ce qu'il se décompose facilement par la distillation.

Pour compléter la connaissance des combinaisons moléculaires, faisons remarquer encore que l'α-dinitro-*p*-xylol et le β-dinitro-*p*-xylol ([2]) cristallisent ensemble en une combinaison à point de fusion unique, et qu'il existe également une combinaison d'alcool butylique et d'alcool crotonylique qui présente un point de fusion unique. L'étude de ces combinaisons, notamment des corps aromatiques, deviendra apparemment très importante en ce qu'elle fournira le moyen d'élucider mes conceptions théoriques.

([1]) *Jahresbericht der Chemie für* 1881, p. 399.
([2]) *Ibid.*, 1881, p. 596.

Marbourg, juillet 1883.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME IV (6e SÉRIE).

Pages.

Lettre d'Ampère à Davy sur le fluor..... 5

Recherches sur les mélanges gazeux détonants; par MM. BERTHELOT et VIEILLE..... 13

Sur le calcul des températures de combustion, des chaleurs spécifiques et de la dissociation des mélanges tonnants ; par M. BERTHELOT..... 17

Recherches sur les mélanges gazeux détonants. Pression; par MM. BERTHELOT et VIEILLE..... 29

Vitesse relative de combustion des mélanges gazeux détonants; par MM. BERTHELOT et VIEILLE..... 39

Influence de la densité des mélanges gazeux détonants sur la pression. — Mélanges isomères; par MM. BERTHELOT et VIEILLE..... 48

Mélanges gazeux détonants. Calcul des températures et des chaleurs spécifiques; par MM. BERTHELOT et VIEILLE..... 59

Pages.

Sur la chaleur spécifique des éléments gazeux à de très hautes températures; par MM. Berthelot et Vieille.. 66

Sur les chaleurs spécifiques de l'eau et de l'acide carbonique à de très hautes températures; par MM. Berthelot et Vieille..... 74

Sur l'échelle des températures et sur les poids moléculaires; par M. Berthelot..... 84

Recherches sur les dérivés nitrés des crésylols; par MM. E. Nölting et E. de Salis..... 90

Sur les uranates natifs; par M. C.-W. Blomstrand..... 129

Sur le chromocyanure de potassium et sur l'acide chromocyanhydrique; par M. H. Moissan..... 136

L'amidon et ses transformations sous l'influence d'acides inorganiques et organiques; par M. F. Salomon..... 145

Recherches sur les hypoazotites; par MM. Berthelot et Ogier..... 230

Recherches photométriques sur le spectre de l'hydrogène; par M. H. Lagarde..... 248

Sur les notations alchimiques; par M. Berthelot..... 370

Sur le point de congélation des dissolutions salines; par M. F.-M. Raoult..... 401

Sur la purification de l'alcool méthylique; par MM. J. Regnault et Villejean..... 430

Recherches expérimentales et théoriques sur la lumière polarisée réfléchie par le pôle d'un aimant; par M. A. Righi..... 433

Pages.

Sur plusieurs productions artificielles de minéraux naturels obtenus à l'aide des chlorures métalliques; par M. ALEXANDRE GORGEU..... 515

Sur un quatrième monobromophénol; par M. FITTICA.... 561

PLANCHE.

Pl. I. — Recherches photométriques sur le spectre de l'hydrogène.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME IV (6e SÉRIE).

9517 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.